PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 2 — 15. Januar 1934 — Redaktionsschluß für Nr. 4 am 1. Februar 1934. — 35. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

W. Heuse und J. Otto, Über einige thermische Daten und das Atomgewicht von Krypton. S. 57.

R. M. Fuoss, Leitfähigkeit im Übergangsgebiet von starken zu schwachen Elektrolyten. S. 59.

H. Haase, Erwärmungen im hochfrequenten Kondensatorfeld auf Grund der anormalen Absorption. S. 68.

W. Krug, Entladungserscheinungen in Schwingungskreisen mit Kugelfunkenstrecke bei Atmosphärendruck. S. 76.

E. Grossmann, Beitrag zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit mit dem akustischen Interferometer. S. 83.

B. Walter, Eine bemerkenswerte Blitzaufnahme. S. 88.

J. Hiegemann, Absolute Messung der Absorption von Elektrolytlösungen in Glyzerin und Glyzerin-Wassergemischen in hochfrequenten elektrischen Feldern. S. 91.

Besprechungen:

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. System-Nummer 54: Wolfram. S. 94.

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Bd. 12. S. 94.

F. Jentzsch, Die allgemeine Zerstreuung des Lichtes. S. 94.

P. Jordan, Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. S. 94.

A. Kolmogoroff, Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung. S. 95.

Krise und Neuaufbau in den exakten Wissenschaften. S. 95.

L. S. Ornstein, A survey of his work from 1908 to 1933. S. 96.

Nachrichten. S. 96.

Angebote. S. 96.

Gesuche. S. 96.

ABHANDLUNGEN.

Über einige thermische Daten und das Atomgewicht von Krypton.

Von W. Heuse und J. Otto.

Einleitung.

Aston[1]) hatte 1924 aus dem Intensitätsverhältnis der Isotopenlinien des Kryptons im Massenspektrum das Mischatomgewicht zu 83,5 ± 0,3 geschätzt. Dieser Wert lag wesentlich höher als der damals für gültig angenommene, durch Dichtebestimmung erzielte Atomgewichtswert 82,9. Genauere Aufnahmen mit dem Massenspektrographen aus dem Jahre 1930[2]) bestätigten die frühere Schätzung. Atomgewichtsbestimmungen aus der Gasdichte[3]) [4]) ergaben neuerdings ähnlich hohe Werte. Die zu ihrer Berechnung benötigten Hilfsgrößen, wie Ausdehnungskoeffizienten und Kompressibilität, wurden jedoch nicht neu beobachtet, sondern wie früher aus den Isothermenmessungen bei 11,2° und 273,2° von Ramsay und Travers[5]), deren Genauigkeit nicht hoch einzuschätzen ist, abgeleitet. Es war daher sehr zu begrüßen, daß uns Gelegenheit gegeben war, die Abweichung vom idealen Gasgesetz bei 0° unmittelbar und außerdem die Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten zu messen. Mit Hilfe der gewonnenen Werte wurde aus neuen Dichtebestimmungen das Atomgewicht neu ermittelt.

Reinigung des Gases.

Etwa 2 Liter eines Gasgemisches, das fast nur aus Krypton bestand — nach Angaben sollten nur geringe Spuren von Xenon vorhanden sein —, wurden uns für diese Messungen von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Zur Entfernung chemisch aktiver Bestandteile wurde dieses Gas zunächst über Kalzium von 500° geleitet, das vorher längere Zeit im Vakuum entgast worden war. Darauf wurde es in flüssigem Sauerstoff zum Erstarren gebracht und etwaige noch vorhandene flüchtige Bestandteile, wie Argon, Helium und Wasserstoff, durch Wegpumpen beseitigt. Schließlich wurde das Gas mehrere Male fraktioniert destilliert, indem das unterhalb der Siedetemperatur (etwa — 152°) flüssige Gas durch langsame Temperatursteigerung zum Verdampfen gebracht wurde, wobei bei der weiteren

1) Aston, Isotopes, 2. Aufl. London 1924. S. 144.
2) Aston, Proc. Roy. Soc. (A) **126**, 511, 1930.
3) Allen und Moore, Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 2512, 2522, 1931.
4) Watson, Nature **127**, 631, 1931.
5) Ramsay und Travers, Proc. Roy. Soc. **67**, 329, 1901; Zeitschr. f. physik. Chem. **38**, 641, 1901.

Reinigung jedesmal nur etwa die mittleren zwei Viertel des Destillats Verwendung fanden.

0° Isotherme.

Die 0°-Isotherme, wie auch die Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten, wurden mit derselben Versuchsanordnung gemessen, die früher[1]) ausführlich beschrieben worden ist.

An verschiedenen Meßtagen waren bei gleichen Drucken die durch Quecksilber einstellbaren Volumenwerte mit einer Genauigkeit von wenigen hundertstel Promille reproduzierbar. In der Tabelle I sind in Spalte 2 die Mittel der experimentell festgestellten Volumenwerte enthalten, in Spalte 3 $pv = \frac{(pV)_{beob}}{(pV)_{p=1\,mHg}}$ und in Spalte 4 die Abweichungen von der Formel $pv = A + \varkappa_0 \cdot p$, wobei $\varkappa_0 = \frac{1}{(pv)_{p=1\,mHg}} \cdot \frac{dpv}{dp}$ die Abweichung vom idealen Gasgesetz bezeichnet.

Tabelle I.

p mHg	V cm³	pv	$\Delta \cdot 10^5$
1,00000	140,008	1,00000	0
0,86199	162,509	1,00051	0
0,72017	194,608	1,00102	−1

$$pv = 1{,}00367 - 0{,}00367 \cdot p_{mHg}.$$

Nach Guye[2]) läßt sich $\varkappa_0$ auch aus den Konstanten der Zustandsgleichung und der kritischen Temperatur berechnen. Nach seiner Formel für schwer zu verflüssigende Gase erhielt Watson[3]) $\varkappa_0 = -0{,}00228$, nach der für leicht zu verflüssigende Gase $\varkappa_0 = -0{,}00210$. Als wahrscheinlichsten Wert nahm Watson an: $\varkappa_0 = -0{,}00215$. Nach den Isothermen von Ramsay und Travers schätzte er $\varkappa_0 = -0{,}00288$. Alle diese Werte liegen beträchtlich tiefer als der experimentell gefundene Wert.

Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten.

Der Ausdehnungskoeffizient wurde zwischen 0 und 100° bei den Drucken 1 mHg und 0,862 mHg gemessen, der Spannungskoeffizient nur bei dem Anfangsdruck 1 mHg, wobei der Druck bei 100° etwa 1,35 mHg betrug. Die Berechnungsweise ist ebenfalls schon früher eingehend mitgeteilt worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

p mHg	α	β
1,00000	0,0036967	0,0036899
0,86199	0,0036916	—

Unter Zugrundelegung des in den früheren Abhandlungen gewonnenen Wertes für den idealen Ausdehnungs- bzw. Spannungskoeffizienten $\gamma = 0{,}0036609$ lassen sich diese Werte durch folgende Formeln darstellen:

$$\alpha = 0{,}0036609 + 358 \cdot 10^{-7} \cdot p_{mHg};$$
$$\beta = 0{,}0036609 + 290 \cdot 10^{-7} \cdot p_{mHg}.$$

Nach der Formel[4]) $\varkappa_{100} = 273\,(\beta - \alpha)/p_0$ kann man aus den Werten bei 1 mHg die Isothermeneigung der 100°-Isotherme berechnen. Sie beträgt $\varkappa_{100} = -186 \cdot 10^{-5}$.

Liter- und Atomgewicht.

Die Dichtebestimmungen wurden in derselben Weise durchgeführt, wie sie einer von uns[5]) beim Helium vorgenommen hatte. Verwendet wurde ein zylindrisches Glasgefäß von 267,53 ml Inhalt (V). Das normale Litergewicht wurde berechnet nach der Formel

$$L = \frac{\text{Masse (in mg)}}{\text{Druck (in m}Hg\text{)}} \cdot \frac{(1 + \alpha t)\,[1 + \varkappa_0 (p - 0{,}76)] \cdot 0{,}76}{V\,\text{(in ml)}},$$

wobei α den Ausdehnungskoeffizienten des Gases und t die Gastemperatur bei der Gefäßfüllung bedeuten.

Das Atom-(Molekular-)gewicht ist dann zu berechnen nach der Beziehung

$$\text{Atomgewicht} = \frac{32 \cdot L\,(1 + \varkappa_0 \cdot 0{,}76)}{1{,}42900\,(1 - 124 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}76)},$$

in der 1,42900 die normale Dichte und $-124 \cdot 10^{-5}$ die Isothermeneigung des Sauerstoffes bei 0° bedeuten.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

Masse in mg	Druck in mHg	t	L g/l	Atomgewicht
834,79	0,68184	20,60°	3.743_2	83.66_8
852,58	0,68427	15,50	3.742_8	83.65_9
844,84	0,68132	16,87	3.742_7	83.65_7
880,17	0,71513	19,11	3.743_3	83.67_0
		Mittel...	3.743 ± 0,001	83.66 ± 0,01

1) Heuse und Otto, Ann. d. Phys. (5), **2**, 1012, 1929; **9**, 486, 1931.

2) Guye, C. R. **140**, 1241, 1905; Journ. Chim. Phys. **3**, 321, 1905.

3) Watson, Journ. chem. Soc. **97**, 833, 1910.

4) Vgl. Henning, Temperaturmessung. Braunschweig 1915, S. 68.

5) Heuse, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 15, 518, 1913.

Dichtebestimmungen mit größeren Mengen reinen Kryptons waren von Moore[1]) ausgeführt und von Watson zur Berechnung des Atomgewichtswertes verwendet worden, der bis vor wenigen Jahren den Atomgewichtstabellen zugrunde lag. Allen und Moore[2]) hatten 30 ccm reinstes Krypton zur Verfügung und fanden ohne Angabe näherer Einzelheiten das Litergewicht 3,733 g/l und mit Zuhilfenahme der alten Werte $\varkappa_0$ von Watson das Atomgewicht 83,6. Watson[3]) verglich die Dichte reinen Kryptons mit der des Sauerstoffs mit Hilfe einer Mikrowaage und fand, daß bei 25° die beiden Gase bei Drucken von 301,15 mm*Hg* bzw. 787,8 mm*Hg* gleiche Dichte besitzen. Aus diesen Daten berechnete er ohne Angabe von Einzelheiten das Atomgewicht zu 83,71.

Zum Vergleich sind in der Tabelle IV alle bisherigen Bestimmungen zusammengestellt worden.

Tabelle IV.

Beobachter	Jahr	L	Atomgewicht
Moore	1908	—	83,012
Watson (Neuberechnung der Werte von Moore)	1910	3,708	82,92
Aston (nach dem Massenspektrum) ..	1930	—	83,77
Allen und Moore .	1931	$3{,}733 \pm 0{,}007$	$83{,}6 \pm 0{,}2$
Watson.....	1931	—	83,71
Heuse und Otto ..	1933	$3{,}743 \pm 0{,}001$	$83{,}66 \pm 0{,}01$

Die Übereinstimmung der letzten Beobachtungen ist bemerkenswert gut.

Zusammenfassung.

Mit einer schon früher beschriebenen gasthermometrischen Anordnung, bei welcher die Drucke durch in das Manometerrohr eingeschmolzene Platinspitzen festgelegt sind, wurden die 0°-Isotherme und die Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten des Kryptons in der Nähe von 1 m*Hg* gemessen.

Im Anschluß daran wurden mit einem zylindrischen Glasgefäß von etwa 267 ccm Inhalt in der Nähe von 1 Atm. und bei Zimmertemperatur einige Dichtebestimmungen ausgeführt und mit Hilfe der gewonnenen Werte das normale Litergewicht und das Atomgewicht des Kryptons ermittelt.

1) Moore, Journ. chem. Soc. **93**, 2181, 1908.
2) Allen und Moore, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 2512, 2522, 1931.
3) Watson, Nature **127**, 631, 1931.

Aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

(Eingegangen 8. Januar 1934.)

Leitfähigkeit im Übergangsgebiet von starken zu schwachen Elektrolyten.

Von Raymond M. Fuoss[1]).

Einleitende Bemerkungen.

Die Elektrolyte sind ihrem elektrischen Leitvermögen nach in zwei Hauptklassen eingeteilt worden, und zwar in die starken und die schwachen Elektrolyte. Diese zwei Klassen entsprechen in der Ausdrucksweise der Arrheniusschen Theorie großen und kleinen Werten der Massenwirkungskonstante, die das angenommene Gleichgewicht zwischen freien Ionen und neutralen Ionenpaaren beschreibt. Die moderne Theorie[2]) der Elektrolyte beschreibt die Eigenschaften der Elektrolytlösungen durch den Zeitmittelwert der interionischen Coulombschen Kräfte. Bei den gewöhnlichen Salzen im Wasser stimmen die Voraussagen dieser Theorie vollkommen mit dem Versuch überein, also bei denjenigen Elektrolyten, die nach der Arrheniusschen Theorie als „stark" bezeichnet werden. Fast alle Elektrolyte weisen aber in Lösungsmitteln kleinerer Dielektrizitätskonstanten (DK.) Abweichungen von dem Quadratwurzel-Grenzgesetz der interionischen Theorie auf, und mit abnehmender DK. nehmen die Abweichungen bei gegebener Konzentration stark zu. Dennoch ist es möglich, die Eigenschaften der schwachen Elektrolyte[3]) dadurch zu erklären, daß man die Grundvoraussetzung der Arrheniusschen Theorie beibehält, indem ein Gleichgewicht zwischen freien Ionen einerseits und paarweise durch elektrostatische Kräfte gebundenen, keiner Ionenwolke angehörenden Ionen andererseits angenommen wird, und daß man gleichzeitig die der Quadratwurzel aus der Konzentration proportionalen Korrektionen der Beweglichkeit und des thermodynamischen Potentials für die freien Ionen in die Berechnung einführt. Die auf diese Weise berechneten Leitfähigkeitskurven geben die experimentell gefundenen Werte bis zu ziemlich kleinen DK.-Werten genau wieder. Um aber die Massenwirkungskonstante K aus dem Coulombschen Kraftgesetz zu berechnen, hat man eine etwas willkürliche obere Grenze R in das Phasenintegral einführen müssen, damit das Integral nicht divergiert. Diese obere Grenze

$$R = \varepsilon^2/2\,DkT$$

ist der Abstand, wo die potentielle Energie von

1) International Research Fellow, zur Zeit am Physikalischen Institut der Universität Leipzig.
2) Debye und Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923; **24**, 305, 1923; Onsager, Physik. Zeitschr. **27**, 388, 1926; **28**, 277, 1927.
3) Fuoss und Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 476, 1019, 1933.

zwei Ionen gleich $2kT$ ist, und wurde zuerst von Bjerrum[1]) eingeführt; wir bezeichnen sie als den Bjerrumschen Radius. Von dem Gesichtspunkt des Leitfähigkeitsprozesses aus entspricht die Einführung dieser oberen Grenze der folgenden Annahme: Zwei Ionen haben die Beweglichkeit Null, solange ihr gegenseitiger Abstand r der Bedingung

$$a \leq r \leq R$$

genügt (a = Ionendurchmesser); bei einem Abstand $r = R$ steigt sie dann plötzlich auf den gewöhnlichen Wert an, der für alle $r > R$ beibehalten wird. Wir können nun hier eine gewisse Kritik ausüben: eine Verminderung der Beweglichkeiten darf man dann erwarten, wenn zwei Ionen sich in einem Lösungsmittel kleiner DK. nähern, aber der Übergang von der Beweglichkeit Null bei Berührung zu der gewöhnlichen Beweglichkeit bei größeren Abständen darf physikalisch kein sprunghafter sein (wenn wir neutrale Moleküle im chemischen Sinne ausschließen).

Wir wollen daher den Einfluß auf die Beweglichkeit untersuchen, der durch die Annäherung von zwei Ionen entgegengesetzter Vorzeichen verursacht wird. Um ein bestimmtes Bild vor Augen zu haben, betrachten wir zunächst zwei solche Ionen, die sehr nahe aneinander, beispielsweise „in Berührung" sind, und wählen ein Lösungsmittel kleiner DK., damit die anziehenden Kräfte sehr stark verglichen mit den abstoßenden Kräften der thermischen Bewegung sind. Dann könnte diese Konfiguration zweier Ionen sich wohl als ein Dipol verhalten, welcher sich durch ein äußeres Feld drehen lassen würde, um die Stellung der minimalen potentiellen Energie in dem Felde anzunehmen. (Wir sehen von starken Feldern ab und betrachten die Leitfähigkeit nur in dem Gültigkeitsbereich des Ohmschen Gesetzes.) Wenn die Ionen noch nicht ganz in Berührung sind, könnte man immer noch eine größere Wahrscheinlichkeit dafür erwarten, daß das positive Ion in der Feldrichtung von dem negativen Ion zu suchen ist, denn außer der durch das Feld verursachten Zeitmitteldissymmetrie der Ionenwolke hätte man auch eine spezifische Dissymmetrie in der Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Ion in der Nähe von einem des entgegengesetzten Vorzeichens sich befindet, zu erwarten. Bei näherer Betrachtung zeigt es sich, daß diese Dissymmetrie dem Felde und dem Kosinus des Winkels zwischen der Feldrichtung und dem vom negativen zum positiven Ion gemessenen Ionenabstand proportional ist.

1) Bjerrum, Kgl. Danske Vidensk. Selskab. **7**, 9, 1926.

Die Berechnung der Beweglichkeit führt zu dem Resultat, daß ein lineares Glied in der Leitfähigkeitsfunktion auftritt, so daß wir das Grenzgesetz

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{c} - \beta c$$

erhalten, wo Λ_0 die Grenzleitfähigkeit und α die Onsagersche Konstante ist. Diese Gleichung hat dieselbe Gestalt wie die Grenzformel der vereinigten Massenwirkungs- und interionischen Theorien

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{c} - \Lambda_0 c/K,$$

aber die Konstante β, die Λ_0/K ersetzt, ist jetzt einfach dadurch abgeleitet worden, daß man die spezifische paarweise Wechselwirkung zwischen Ionen untersucht hat, ohne die künstliche Annahme einer Grenzkugel mit dem Bjerrumschen Radius einzuführen. In Lösungsmitteln kleiner DK. bei mäßigen Konzentrationen werden entgegengesetzt geladene Ionen Paare von verhältnismäßig langer Lebensdauer bilden, rein durch die gegenseitige elektrostatische Wechselwirkung. Das genügt aber, um einen stetigen Übergang von den starken zu den schwachen Elektrolyten herzustellen, trotzdem keine chemisch gebundenen Moleküle entstanden sind. Bei hoher DK. äußert sich nur die gegenseitige Wirkung der Ionen im Zeitmittel, was man durch das Bild der Ionenwolke beschreibt. Mit abnehmender DK. müssen wir aber die spezifische Wechselwirkung der Ionen bei kleineren Abständen betrachten, und dieser letztgenannte Einfluß steigt stark mit abnehmender DK. Der Einfluß läßt sich als eine Massenwirkung erklären, indem er sich deren Gleichungen anpaßt, aber wir müssen uns immer daran erinnern, daß dies bloß eine andere Ausdrucksweise dafür ist, daß zwei Ionen um so längere Zeit beieinander sein wollen, je kleiner die DK. des Lösungsmittels ist, wenn also die elektrostatische Energie groß ist.

Das Auftreten eines Minimums der Leitfähigkeit, das durch die Annahme der Bildung von Ionentripeln beschrieben worden ist[1]), wird wohl seine wahre Erklärung dadurch finden, daß wir die Wechselwirkung von drei Ionen in ähnlicher Weise untersuchen. Eine Erweiterung unserer vorliegenden Berechnungen auf den Fall hoher Konzentration muß aber dieser Überlegung vorangehen.

In dieser Veröffentlichung haben wir der mathematischen Einfachheit halber folgende Beschränkungen und Annäherungen gemacht:

1) Fuoss und Kraus, Jour. Amer. Chem. Soc. **55**, 2387 (1933).

1. Die Lösung ist verdünnt.
2. Der Elektrolyt ist einfach (Ladungen $+\varepsilon$ und $-\varepsilon$).
3. Die Brownsche Bewegung des Zentralions und die Elektrophorese sind vernachlässigt worden.

Eine allgemeinere Behandlung ist in Vorbereitung.

Ableitung der Leitfähigkeitsfunktion.

1. Ionenpaare. Um die Wirkung zwischen zwei Ionen bei kurzen Abständen zu berechnen, werden wir vorläufig als ein Ionenpaar zwei Ionen entgegengesetzter Vorzeichen bezeichnen, deren gegenseitiger Abstand r weniger als ein willkürlicher Abstand $2r_0$ ist. Wir stellen uns also vor, daß jedes Ion mit einer Kugel vom Radius r_0 umgeben ist, und jedesmal, wenn zwei solche Kugeln einander überschneiden, nennen wir die zwei entsprechenden Ionen ein Ionenpaar. Der Abstand r_0 wird im Laufe der Berechnung aus dem endgültigen Ergebnis verschwinden. Wir werden sehen, daß der Hauptbetrag des linearen Koeffizienten β von den Energiebeträgen welche kleinen Abständen entsprechen, herrührt; damit hängt es zusammen, daß wegen der großen Abstoßungskraft zwischen Ionen gleichen Vorzeichens solche Ionenpaare ohne weiteres vernachlässigt werden dürfen, welche aus zwei positiven oder zwei negativen Ionen zusammengesetzt sind. Infolge der Beschränkung auf verdünnte Lösungen ist es nur nötig, Gebilde zu betrachten, in denen nicht mehr als zwei Ionen innerhalb eines Abstandes $2r_0$ liegen; die Konfigurationen, in welchen drei oder mehrere Ionen sich gleichzeitig in einer Kugel vom Radius r_0 befinden, werden immer seltener mit zunehmender Verdünnung.

Wir betrachten ein Volumen V einer Lösung, die augenblicklich Z positive Ionen mit der Ladung $+\varepsilon$ und Z negative Ionen mit der Ladung $-\varepsilon$ enthält. Von diesen seien Z_1 positive (und deshalb Z_1 negative) Ionen frei, in dem Sinne, daß ihre gegenseitigen Abstände alle größer als r_0 sind, und $Z_2 = Z - Z_1$ Ionen in Paaren; d. h. Z_2 positive und Z_2 negative Ionen haben eine potentielle Energie merklich verschieden von Null. Dann fügen wir δZ-Moleküle des Elektrolyten dazu, also δZ positive und δZ negative Ionen und fragen nach der Wahrscheinlichkeit dafür, daß Ionenpaare von den folgenden Eigenschaften entstehen: Der Abstand zwischen den beiden Ionen soll einen Wert haben zwischen r und $r + dr$ (wobei stets $r \leqslant r_0$), und der Winkel zwischen der das negative Ion mit dem positiven Ion verbindenden Geraden und einer bestimmten Richtung im Raume soll zwischen θ und $\theta + d\theta$ liegen. Diese Richtung ist später der Richtung des äußeren Feldes gleichzusetzen; wegen der zylindrischen Symmetrie eines homogenen Feldes brauchen wir einfach ein Winkelelement $2\pi \sin\theta d\theta$ statt eines Elementes $\sin\theta d\theta d\varphi$ zu betrachten. Jedes am Anfang vorhandene Ion ist mit einer Kugel vom Radius r_0 umgeben. Die Wahrscheinlichkeit[1]), daß ein hinzugefügtes Ion kein Ionenpaar der betrachteten Art bildet, ist einfach proportional dem Gesamtvolumen V, vermindert um ein der anfangs vorhandenen Anzahl der Ionen proportionales Volumen αZ, also proportional dem Ausdruck

$$(V - \alpha Z)\delta Z\,,$$

wo α unabhängig von der Konzentration ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein hinzugefügtes positives Ion ein Ionenpaar mit den angegebenen Eigenschaften mit einem der Z_1 vorhandenen freien negativen Ionen bildet, ist

$$Z_1 e^{-u/kT} dV \delta Z$$

proportional, wo u die potentielle Energie der zwei Ionen bedeutet und $dv = 2\pi r^2 \sin\theta d\theta dr$ ist. Wenn δZ_1 die Anzahl der freibleibenden positiven Ionen darstellt und δZ_1 die Anzahl der positiven Ionen die Paare bilden, so ist

$$\delta Z = \delta Z_1 + \delta Z_2\,.$$

Von den δZ_2 entstehenden Ionenpaaren werden $d\delta Z_2$ die verlangten Eigenschaften aufweisen, also in dV liegen. Dann haben wir das Verhältnis

$$\frac{d\delta Z_2}{\delta Z_1} = \frac{Z_1 e^{-u/kT} dV \delta Z}{(V - \alpha Z)\delta Z}\,.$$

Das Hinzufügen von Molekülen setzen wir fort, bis wir die Konzentration N/V erreicht haben, was einer Integration obiger Gleichung über δZ entspricht. So erhalten wir den Zusammenhang zwischen der Anzahl N_1 der freien positiven Ionen und der Anzahl dN_2 der positiven Ionen in Paaren, die ihre Koordinate in dV haben,

$$dN_2 = \frac{N_1^2}{2V} e^{-u/kT} dV\,,$$

wo $N_1 + N_2$ gleich N ist und αN gegen V vernachlässigt worden ist. Für kleine Konzentrationen darf N_1 durch N ersetzt werden, was einer Entwicklung von N_1 in Potenzen von N/V entspricht. So wird bis auf Glieder der Ordnung $(N/V)^2$ der Ausdruck

$$dN_2 = \frac{N^2}{2V} e^{-u/kT} dV\,, \qquad (1.1)$$

1) Boltzmann, Gastheorie, Bd. II S. 177. Leipzig 1898 (Barth).

erhalten, welcher unserer Berechnung der Beweglichkeit zugrunde gelegt werden wird. Dieselbe Gleichung gibt natürlich die Anzahl der negativen Ionen in Ionenpaaren an. Wie oben erwähnt, lassen wir außer Betracht Ionenpaare, die Ionen gleicher Vorzeichen enthalten, weil der Boltzmannsche Faktor so sehr gering für diesen Fall ist.

2. Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion. Jetzt untersuchen wir den Einfluß des äußeren Feldes auf die Wahrscheinlichkeit, daß ein Ionenpaar eine bestimmte Orientierung gegenüber dem Felde annimmt. Das Feld sei der z-Achse parallel, so daß

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{k} E ,$$

wo $\mathfrak{k}$ der Einheitsvektor in der z-Richtung ist. Der Koordinatenursprung sei beim negativen Ion des Paares. Nun beobachten wir ein Volumenelement δV, welches durch den Vektor $\mathfrak{r}$ bestimmt wird. Wir finden, daß die Konzentration der positiven Ionen in δV sich durch drei Ursachen verändern wird:

1. Wärmebewegung.
2. Wanderung durch das äußere Feld hervorgerufen.
3. Wanderung durch die gegenseitigen Ionenkräfte hervorgerufen.

In kleinen Abständen ist offenbar die gegenseitige Wirkung der beiden Ionen der Konfiguration allein maßgebend; für größere Abstände dagegen wird man auf die Wirkung der ganzen Umgebung zu achten haben. Diese wollen wir durch Einführung des Potentials der Elektrolyttheorie zu fassen suchen. Wir erreichen das, indem wir das Gesamtpotential des Ions und seiner Wolke verwenden, um das Feld um das Ion zu beschreiben.

Wählen wir nun eine Zeit δt so lang, daß sämtliche am Anfang der Beobachtung in δV befindlichen Ionen am Ende der Zeit δt ausgewandert sein werden, aber kurz genug, so daß die Ionen doch nur einen kleinen Weg verglichen mit r zurückgelegt haben. Wir bezeichnen mit f die Konzentration der positiven Ionen in δV. Dann ist die Veränderung in der Anzahl der positiven Ionen in δV während der Zeit δt durch

$$\frac{\partial f}{\partial t}\delta V \delta t$$

gegeben. Wir setzen

$$\frac{\partial f}{\partial t}\delta V \delta t = \Delta_1 + \Delta_2 \qquad (2.1)$$

wo Δ_1 die durch die elektrischen Felder verursachte Wanderung, Δ_2 die wegen der Brownschen Bewegung verursachte Wanderung darstellt. Dann ist

$$\Delta_2 = -f\delta V + \delta V \int f' W' dV' , \qquad (2.2)$$

wo W' die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein am Anfang der Beobachtung in dV' befindliches Ion am Ende δt in δV eingewandert ist. Das Volumenelement dV' ist durch den kleinen Vektor $\mathfrak{r}'$ in bezug auf einen Koordinatenursprung in δV bestimmt. Die Integration ist über alle Volumenelemente dV' zu erstrecken, von welchen Ionen nach δV in der Zeit δt wandern. Wir entwickeln f' auf folgende Weise:

$$f'(\mathfrak{r}+\mathfrak{r}') = f(\mathfrak{r}) + \mathfrak{r}' \cdot \operatorname{grad} f + \frac{1}{2}(\mathfrak{r}' \cdot \operatorname{grad})^2 f + \cdots$$

und wie unsere Annahme über δt gestattet, lassen wir höhere Glieder von $\mathfrak{r}'$ weg. Da W' nur eine Funktion von $|\mathfrak{r}'| = l$ ist, dem Abstande, den das Ion durchlaufen muß, um in das Volumenelement δV zu kommen, so eliminiert die Integration in (2.2) sämtliche Glieder, mit Ausnahme von

$$f\int W' dV' + \frac{1}{2}\operatorname{div}\operatorname{grad} f \int \overline{l^2} W'(l)\, dV' ,$$

wo das erste Integral offensichtlich gleich 1 ist und das zweite das mittlere Quadrat der Verschiebung $\overline{l^2}$ eines Ions wegen der Brownschen Bewegung darstellt.

Wir setzen das Ergebnis in (2.2) ein und erhalten

$$\Delta_2 = \frac{1}{2}\overline{l^2}\operatorname{div}\operatorname{grad} f(\mathfrak{r}) . \qquad (2.3)$$

Das andere Glied von (2.1) ist durch

$$\Delta_1 = -\delta t \delta V \operatorname{div}(f\mathfrak{v}) \qquad (2.4)$$

gegeben, wo $\mathfrak{v}$ die durch die elektrischen Felder verursachte Geschwindigkeit eines positiven Ions in δV bedeutet. Wir nehmen an, daß eine Kraft $\mathfrak{K}$ einem Ion eine Geschwindigkeit $\omega\mathfrak{K}$ gibt. Dann ist

$$\mathfrak{v} = \varepsilon\omega(E\mathfrak{k} - \operatorname{grad}\psi) ,$$

wo ψ das durch das Zentralion und seine Ionenwolke verursachte Potential ist. Da $\operatorname{div}(f\mathfrak{v}) = \mathfrak{v}\cdot\operatorname{grad} f + f\operatorname{div}\mathfrak{v}$ ist, so erhalten wir für Δ_1 den Ausdruck

$$\Delta_1 = -\delta t \delta V \varepsilon\omega\left(E\frac{\partial f}{\partial z} + \frac{\partial\psi}{\partial r}\frac{\partial f}{\partial r} + f\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi\right).$$

Indem wir dieses in (2.1) einsetzen und Δ für den Laplaceschen Operator schreiben, erhalten wir die allgemeine Differentialgleichung für f.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\bar{l}^2}{2\delta t}\Delta f - \varepsilon\omega E\frac{\partial f}{\partial z} + \frac{\varepsilon^2\omega}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r^2}(1+\varkappa r)\frac{\partial f}{\partial r} - f\frac{\omega\varepsilon^2\varkappa^2}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{2.5}$$

Wenn das Feld gleich Null ist, so muß sich die Verteilungsfunktion zu (1.1) reduzieren, wo $u = -\varepsilon\psi$. Da die Konzentration klein angenommen worden ist, haben wir die Annäherung für ψ, die Debye und Hückel berechnet haben,

$$\psi = -\frac{\varepsilon}{Dr}e^{-\varkappa r},\quad \varkappa^2 = \frac{8\pi N\varepsilon^2}{DkTV}.$$

Wir schreiben $dN_2 = f_0(r)\,dV$ in (1.1), setzen den obigen Wert von ψ ein und erhalten

$$f_0(r) = \frac{N^2}{2V}\exp\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \tag{2.6}$$

Wenn wir dieses in (2.5) für den Fall $E =$ Null einsetzen und Gleichgewicht verlangen, also $\partial f/\partial t = 0$, so finden wir, daß

$$\bar{l}^2/2\delta t = \omega kT$$

gilt. Dadurch können wir $\bar{l}^2/2\delta t$ von (2.5) eliminieren, und wenn wir einen stationären Zustand fordern, so sehen wir, daß unsere Differentialgleichung die Form annimmt

$$\Delta f(\mathfrak{r}) - \frac{\varepsilon E}{kT}\frac{\partial f}{\partial z} + \frac{\varepsilon^2}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}(1+\varkappa r)}{r^2}\frac{\partial f}{\partial r} - \frac{\varepsilon^2\varkappa^2}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}f(\mathfrak{r}) = 0, \tag{2.7}$$

wo wegen der Symmetrie $f(\mathfrak{r}) = f(r,\theta)$ ist. Diese Gleichung wird die Grundlage unserer Untersuchung des Leitfähigkeitsprozesses sein. Wenn wir $\partial f/\partial t$ beibehalten und $\mathfrak{E} = \mathfrak{k}Ee^{2\pi i\nu t}$ gleichgesetzt hätten, so wären wir imstande, die elektrischen Eigenschaften der Lösung für beliebige Frequenzen zu untersuchen. Wir würden beispielsweise eine Zunahme der DK. deshalb erwarten, weil zwei nahe aneinander befindliche Ionen sich wie ein Dipol verhalten.

3. Vereinfachung für schwache Felder. Im Falle der schwachen Felder, wo der Strom dem Felde proportional ist, dürfen wir den folgenden Ansatz machen:

$$\left.\begin{aligned} f(r,\theta) &= f_0(r) + \lambda f'(r,\theta)\\ \lambda &= E\varepsilon/kT. \end{aligned}\right\} \tag{3.1}$$

wo $f'(r,\theta)$ die durch das Feld hervorgerufene Störung der Verteilungsfunktion bedeutet. Wir vereinigen die Gleichungen (2.6), (2.7) und (3.1), vernachlässigen ein Glied in λ^2 und erhalten

$$\Delta f' + \frac{\beta e^{-\varkappa r}(1+\varkappa r)}{r^2}\frac{\partial f'}{\partial r} - \beta\varkappa^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}f'(r,\theta) = -\frac{N^2}{2V}\beta\exp\left(\frac{\beta e^{-\varkappa r}}{r}\right)\frac{e^{-\varkappa r}(1+\varkappa r)}{r^2}\cos\theta \tag{3.2}$$

wo

$$\beta = \frac{\varepsilon^2}{DkT}. \tag{3.3}$$

Man trennt die Veränderlichen durch den Ansatz

$$f'(r,\theta) = \cos\theta f''(r), \tag{3.4}$$

woraus sich die Differentialgleichung

$$\frac{d^2f''}{dr^2} + \left(\frac{2}{r} + \frac{\beta e^{-\varkappa r}(1+\varkappa r)}{r^2}\right)\frac{df''}{dr} - \left(\frac{2}{r^2} + \beta\varkappa^2\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right)f''(r) = -\frac{N^2}{2V}\beta\exp\left(\frac{\beta e^{-\varkappa r}}{r}\right)\frac{e^{-\varkappa r}(1+\varkappa r)}{r^2} \tag{3.5}$$

ergibt. Wir können diese Gleichung etwas vereinfachen, indem wir den Faktor $f_0(r)$ rechts herausnehmen und eine neue Funktion $g(r)$ einführen, so daß

$$f''(r) = -\frac{N^2}{2V}\beta\exp\left(\frac{\beta e^{-\varkappa r}}{r}\right)g(r), \tag{3.6}$$

was zu der Gleichung

$$\frac{d^2g}{dr^2} + \left(\frac{2}{r} - \frac{\beta e^{-\varkappa r}(1+\varkappa r)}{r^2}\right)\frac{dg}{dr} - \frac{2}{r^2}g(r) = \frac{e^{-\varkappa r}(1+\varkappa r)}{r^2} \tag{3.7}$$

führt. Die Lösung dieser Gleichung wird die Leitfähigkeit für Felder von kleiner Frequenz und kleinen Feldstärken ergeben.

4. Lösung der Differentialgleichung. Die Differentialgleichung (3.7) läßt sich nicht bequem explizit für den allgemeinen Fall lösen, aber zufälligerweise gelingt es schon ohne explizite Kenntnisse der Lösungen, diejenige Integration auszuführen, die zur Berechnung der Beweglichkeit notwendig ist. Das einzige, worauf es ankommt, ist das Verhalten der möglichen Funktionen, welche die Gleichung befriedigen sowohl für große wie für kleine Werte des Abstandes r. Das geschieht jetzt zuerst.

Eine rein formelle Untersuchung der homogenen Gleichung zeigt, daß die eine Lösung eine wesentliche Singularität bei $r = 0$ aufweist, während die andere Lösung regulär bei diesem Punkt bleibt. Durch Reihenentwicklung erhalten wir die Lösungen

$$g_1(r) = 1 - \frac{2}{\beta} r - \frac{\varkappa^2}{3\beta} r^3 + \frac{\varkappa^2\beta - 5\varkappa^2}{6\beta^2} r^4 + \cdots \tag{4.1}$$

und

$$g_2(r) = e^{-\beta r}\left(1 + \frac{4 - \beta^2\varkappa^2}{2\beta} r + \frac{4\beta\varkappa^3 + 3\beta^2\varkappa^4 - 12\varkappa^2}{24} r^2 + \cdots\right). \tag{4.2}$$

Eine genaue Lösung der inhomogenen Gleichung ist $(-r/\beta)$, so daß wir die vollständige Lösung von (3.7)

$$g(r) = -(r/\beta) + A_1 g_1(r) + A_2 g_2(r) \tag{4.3}$$

erhalten, wo A_1 und A_2 willkürliche, durch die Grenzbedingungen zu bestimmende Konstanten sind.

Untersuchen wir nun die Grenzbedingungen für kleine Abstände. Wenn die zwei betreffenden Ionen in Berührung sind $(r = a)$, haben wir im wesentlichen einen Dipol, und die Funktion in Klammern in dem Ausdrucke

$$f(a, \theta) = f_0(a)\left(1 - \lambda\beta \cos\theta\, g(a)\right)$$

muß die Form annehmen, welche für das Orientieren eines Dipols von der Stärke $\mu = \varepsilon a$ in einem schwachen Felde charakteristisch ist. Diese Funktion ist bekanntlich

$$e^{\mu E \cos\theta / kT} = 1 + E\frac{\varepsilon a}{kT}\cos\theta + O(E^2).$$

Daher muß mit Rücksicht auf (4.3) gelten:

$$-\lambda a = \lambda\beta\left(-\frac{a}{\beta} + A_1 g_1(a) + A_2 g_2(a)\right),$$

woraus wir schließen, daß

$$A_1 g_1(a) + A_2 g_2(a) = 0. \tag{4.4}$$

Die Grenzbedingung für große Abstände ist selbstverständlich

$$g(\infty) = 0,$$

weil das dem Reziproken des Abstandes proportionale Feld des Zentralions keinen Effekt mehr ausüben darf. Die kleine Zahl von Koeffizienten, die wir oben in der Reihenentwicklung berechnet haben, genügt allerdings nicht, um Schlüsse auf das Verhalten der Funktion bei großen Abständen ziehen zu dürfen. Vielmehr müssen wir eine asymptotische Darstellung der Funktion aus der Differentialgleichung ableiten. Das erreichen wir leicht, indem wir die Exponentenfunktionen zuerst streichen. So finden wir, daß die gesuchte Darstellung

$$g(r) \sim B_1 r + \frac{B_2}{r^2} + \frac{e^{-\varkappa r}(1 + \varkappa r)}{\varkappa^2 r^2} + \cdots \tag{4.5}$$

ist, wo B_1 und B_2 unabhängig von der Konzentration sind. Damit $g(\infty)$ verschwindet, muß B_1 auch gleich Null sein. Es ist nun notwendig, einen Zusammenhang zwischen den Konstanten von (4.5) und den von (4.3) zu suchen. Da $g(r)$ vermutlich eine stetige Funktion des Parameters $\varkappa$ ist, vergleichen wir die Koeffizienten von r in den Lösungen von (3.7), wenn $\varkappa$ gleich Null ist. Es zeigt sich, daß der Ausdruck

$$\frac{r}{\beta}(-1 - 2A_1 + 2A_2)$$

dem linearen Glied $B_1 r$ von (4.5) entspricht, was zu der Gleichung

$$A_2 - A_1 = \frac{1}{2}$$

führt. Für die Konstanten von (4.3) ergeben sich nun mit Rücksicht auf (4.4) die Werte

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= -g_2(a)/2\{g_1(a) + g_2(a)\} \\ A_2 &= g_1(a)/2\{g_1(a) + g_2(a)\}, \end{aligned}\right\} \tag{4.6}$$

womit wir genügende Eigenschaften der Funktion $g(r)$ gefunden haben, um die der Konzentration proportionale Veränderung der Beweglichkeit zu berechnen, insoweit sie von dem Dipoleffekt abhängt.

5. Die Leitfähigkeitsfunktion. Wir sind jetzt in der Lage, die Leitfähigkeit zu berechnen. Der Strom in Einheiten e s u/cm² · sec ist durch

$$\sum \frac{N}{V} \varepsilon v$$

gegeben, wo die Summe über die freien Ionen $(r > r_0)$ und über die Ionen in Paaren $(r \leqq r_0)$ zu

erstrecken ist und wo v die dem Felde parallele Geschwindigkeitskomponente bedeutet. Es ist am einfachsten, den von den positiven Ionen herrührenden Strom allein zu berechnen; ein ganz analoger Ausdruck wird sich für die negativen Ionen ergeben. Die Anzahl der freien positiven Ionen ist gleich $(N - N_2)$, wo N_2 die Anzahl der Ionenpaare darstellt. Die Geschwindigkeit der freien Ionen ist einfach $E\varepsilon\omega$, weil wir annehmen, daß die Ionen bei großen Abständen keinen Einfluß aufeinander haben. Aber bei den Ionen eines Ionenpaares müssen wir die Anziehungskraft des Zentralions berücksichtigen. Innerhalb einer Zeit δt bewegt sich das Ion über einen Abstand $\varepsilon\omega E\,\delta t$, der dem Felde parallel ist, einen Abstand $-\varepsilon^2\omega\,\delta t/Dr^2$ nach dem Zentralion hin und einen gewissen durch die Brownsche Bewegung hervorgerufenen Abstand, dessen Mittelwert gleich Null ist. Die dem Felde parallele Geschwindigkeitskomponente eines positiven Ions in einem Ionenpaar ist daher

$$v = \varepsilon\omega(E - \varepsilon\cos\theta/Dr^2)$$

gleichzusetzen. Für den gesamten positiven Strom erhalten wir

$$i_+ = \frac{(N-N_2)}{V}E\varepsilon^2\omega + \int \varepsilon^2\omega(E - \varepsilon\cos\theta/Dr^2)\frac{dN_2}{V},$$

wo das letzte Glied sämtliche Arten von Ionenpaaren enthält, d. h. alle Paare von Ionen, für welche r kleiner als r_0 ist und welche alle nur möglichen Orientierungen $0 \leqq \theta \leqq \pi$ in bezug auf das Feld haben. Wir erhalten N_2, indem wir die Verteilungsfunktion $f(\tau)$ in (1.1) an Stelle von $f_0(r)$ einsetzen und über alle erlaubten Werte der Veränderlichen $(0 \leqq \theta \leqq \pi,\ a \leqq r \leqq r_0)$ integrieren. Mit Rücksicht auf (3.1), (3.4) und (3.6) erhalten wir für den Gesamtstrom

$$i_+ = \frac{N}{V}E\varepsilon^2\omega\left(1 + \frac{2\pi}{3}\frac{N}{V}\beta^2\int_a^{r_0}\exp\left(\frac{\beta e^{-\varkappa r}}{r}\right)g(r)\,dr\right). \tag{5.1}$$

In dieser Form ist der Strom von r_0 abhängig, aber wir sehen, daß das Integral einen von r_0 unabhängigen Grenzwert hat, wenn wir r_0 immer größer wählen. (Wir erinnern uns daran, daß nach (4.5) die Funktion $g(r) \sim r^{-2}$ integrierbar ist.) Das Integral ist selbstverständlich eine Funktion der Konzentration c, da es $\varkappa$ enthält. In einem Anhang zeigen wir, daß es die Form

$$A\sqrt{c} + B\log c + C + O(c^{1/2}) \tag{5.2}$$

bei kleinen Konzentrationen annimmt. Wir setzen dieses Ergebnis mit richtigen Konstanten in (5.1) ein, nachdem wir ∞ als obere Grenze geschrieben haben, und erhalten, bis auf Glieder in $(N/V)^{3/2}$, den Ausdruck

$$i_+ = \frac{N}{V}E\varepsilon^2\omega_+\left(1 - \frac{2\pi}{3}\frac{N}{V}\frac{\beta^2}{\varkappa} + \frac{\pi}{3}\frac{N}{V}\beta^3\ln(\varkappa a) - \frac{\pi}{3}\frac{N}{V}\beta^3 P(b)\right), \tag{5.3}$$

wo

$$b = \beta/a = \varepsilon^2/aDkT \tag{5.4}$$

und die Funktion $P(b)$ durch (7.9) gegeben ist. Der gesamte Strom $(i_+ + i_-)$ ist gleich der Summe von den durch die positiven und durch die negativen Ionen getragenen Strömen und ist der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung proportional. Außerdem ist Λ_0, die Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, dem Ausdruck $(\omega_+ + \omega_-)E\varepsilon^2$ proportional. Für die Äquivalentleitfähigkeit Λ bei einer kleinen aber endlichen Konzentration erhalten wir nun in praktischen Einheiten

$$\begin{aligned}\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = 1 &- \frac{\sqrt{\pi}}{3\sqrt{2}}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^{3/2}\left(\frac{L}{1000}\right)^{\frac{1}{2}}\sqrt{c} \\ &+ \frac{\pi}{6}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^3\frac{L}{1000}c\ln\left(\frac{8\pi L}{1000}\frac{\varepsilon^2}{DkT}a^2c\right) - \frac{\pi}{3}\frac{L}{1000}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^3 P\left(\frac{\varepsilon^2}{aDkT}\right)c,\end{aligned} \tag{5.5}$$

wo c die Konzentration in Mol Salz pro Liter und L die Loschmidtsche Zahl $6{,}06 \cdot 10^{23}$ bedeuten. Wenn wir numerische Werte für die Konstanten einführen und $\mathring{a}$, den Ionendurchmesser, in Ångström-Einheiten angeben[1]), so finden wir die Leitfähigkeitsformel:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = 1 - \frac{6{,}96\times10^5}{(DT)^{3/2}}\sqrt{c} + \frac{3{,}35\times10^{12}}{(DT)^3}c\log_{10}\left(\frac{8{,}49\,\mathring{a}^2}{D}c\right) - \frac{2{,}91\times10^{12}}{(DT)^3}P\left(\frac{1{,}66\times10^5}{\mathring{a}DT}\right)c. \tag{5.6}$$

6. Besprechung des Ergebnisses. Wir erinnern uns zuerst an die Beschränkungen und Annäherungen, die wir gemacht haben. Da wir die Elektrophorese und die Brownsche Bewegung des Zentralions vernachlässigt haben, ist der Koeffizient des Quadratwurzelgliedes

[1]) Ist a in Å.-E. gegeben, so schreiben wir es $\mathring{a}$.

falsch, obwohl er natürlich von der richtigen Größenordnung ist. Diese Fehler lassen sich leicht mit Hilfe einer etwas ausführlichen mathematischen Behandlung eliminieren. Davon wurde hier abgesehen im Interesse der Anschaulichkeit. Die Beschränkung auf einfache Elektrolyte ist keine prinzipielle. Von praktischer Bedeutung sind die folgenden Annäherungen:

1. Die Glieder, die $c^{3/2}$ und höhere Potenzen der Konzentration enthalten, fehlen überhaupt, somit darf die Darstellung nicht für zu hohe Konzentrationen verwendet werden.
2. Das Potential der Ionenwolke wurde nur als erste Annäherung eingeführt.
3. Die nach der Erfahrung zu erwartenden positiven Glieder in c und $c \log c$, die von der nächsten Annäherung für das Potential, von der Elektrophorese und von der Wechselwirkung zwischen Elektrophorese und Relaxationskraft[1]) herrühren, sind noch nicht berechnet.

Da die Leitfähigkeitsmessungen für manche Salze in Wasser zeigen, daß die positiven Glieder größer als die hier berechneten negativen sind, muß für einen genauen Vergleich mit dem Versuche abgewartet werden, bis dieser Mangel der Theorie durch weitere Rechnungen beseitigt ist. In Lösungsmitteln kleinerer DK. wissen wir aber, daß die sogenannte Massenwirkung die Hauptrolle bei mäßigen Konzentrationen spielt. Wir erkennen nun, daß die Massenwirkung im Falle von Ionen eine empirische Darstellung dafür ist, daß zwei entgegengesetzt geladene Ionen bei kleineren gegenseitigen Abständen eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Dipol haben. Wenn die DK. des Lösungsmittels kleiner wird, so steigt der Wert der Funktion $P(b)$ sehr rasch, so daß es naheliegt, die Formel (5.2) mit der Massenwirkungsformel für kleine Konzentrationen und kleine DK. zu vergleichen. Diese Formel lautet

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = 1 - \frac{\alpha \sqrt{c}}{\Lambda_0} - \frac{c}{K},$$

wo wir für K den von Fuoss und Kraus berechneten Wert für kleine DK.

$$\frac{1}{K} \sim \frac{4\pi L}{1000} \beta^3 \frac{e^b}{b^4} \left(1 + \frac{4}{b} + \frac{4 \cdot 5}{b^2} + \cdots\right)$$

verwenden. Die entsprechende Konstante von (5.2) ist

$$\frac{\pi L}{3000} \beta^3 P(b),$$

welche die asymptotische Darstellung für kleine DK.

$$\frac{4\pi L}{1000} \beta^3 \frac{e^b}{6b^3} \left(1 + \frac{3}{b} + \frac{3 \cdot 4}{b^2} + \cdots\right)$$

hat. Das Verhältnis der zwei Koeffizienten ist $6/b$, und da $Db \approx 140$ für $a = 4 \times 10^{-8}$ cm ist, sehen wir, daß die Koeffizienten von derselben Größenordnung sind, wenigstens bei vielen Lösungsmitteln der DK. ≈ 20.

Wir wollen nun anhand eines numerischen Beispiels die verschiedenen Glieder von (5.2) besprechen. Wir können diese Gleichung auf die Form bringen:

$$100\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right) = \Delta(\sqrt{c}) + \Delta(c \log c) + \Delta(c)$$

wo die Δ-Zeichen die prozentualen Veränderungen der Leitfähigkeit darstellen, die von verschiedenen Funktionen der Konzentration herrühren. Wir wählen einen Elektrolyten mit dem Durchmesser $a = 4 \cdot 10^{-8}$ cm und betrachten Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln (die durch die DK. beschrieben sind) bei verschiedener Konzentration. Das Produkt Db ist gleich 140, so daß die DK. bestimmt ist, wenn ein Wert von b gegeben ist. Die Δ-Größen sind in Tabelle I für $b = 2, 3, \ldots 10$ gegeben und für Konzentrationen 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4} und 10^{-3} Mol pro Liter angegeben. Bei kleinen Konzentrationen und großen DK. darf man $\Delta(c \log c)$ und $\Delta(c)$ verglichen mit $\Delta(\sqrt{c})$ vernachlässigen. Wenn aber die DK. kleiner wird, so steigt der Wert von $\Delta(c)$, so daß dieses Glied immer wichtiger wird, auch bei kleinen Konzentrationen. Zum Beispiel bei einer Konzentration von 10^{-6} Mol/Liter ist das lineare Glied von keiner Bedeutung, bis die DK. ungefähr den Wert $140/7 = 20$ erreicht hat. Dann mit weiter abnehmender DK. steigt sowohl $\Delta(\sqrt{c})$ als auch $\Delta(c)$, das letztere aber viel schneller, so daß beide von derselben Größenordnung (0,3 Proz.) bei einer DK. von 14 sind. Bei 10^{-3} Mol/Liter sind beide Korrektionen natürlich größer bei gegebener DK., aber in einem Lösungsmittel mit DK. = 14 ist $\Delta(c)$ schon mehr als das Dreifache von $\Delta(\sqrt{c})$; und bei 10^{-4} Mol mehr als das Zehnfache. Für hohe DK.-Werte ($140/2 = 70$) gewinnen $\Delta(c)$ und $\Delta(c \log c)$ eine Bedeutung erst bei Konzentrationen von der Ordnung 0,001 Mol/Liter. Wir sehen hier die theoretische Erklärung für die experimentelle Tatsache, daß Leitfähigkeitskurven (Λ gegen $\sqrt{c}$ aufgetragen) für Lösungsmittel kleiner DK. nie die theoretische Grenztangente mit Neigung α in dem praktisch erreichbaren Konzentrationsbereich zeigen. (Die scheinbare Linearität solcher Kurven entspricht natürlich dem Bereiche eines Wendepunktes der

1) Onsager, Physik. Zeitschr. **28**, 277, 1927; Onsager und Fuoss, Journ. Phys. Chem. **36**, 2689, 1929.

Tabelle I.

c	10^{-6}			10^{-5}			10^{-4}			10^{-3}		
b	$\Delta(\sqrt{c})$	$\Delta(c\log c)$	$\Delta(c)$	$\Delta(\sqrt{c})$	$\Delta(c\log c)$	$\Delta(c)$	$\Delta(\sqrt{c})$	$\Delta(c\log c)$	$\Delta(c)$	$\Delta(\sqrt{c})$	$\Delta(c\log c)$	$\Delta(c)$
2	0,02	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,23	0,01	0,01	0,73	0,10	0,05
3	0,04	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,43	0,04	0,02	1,35	0,32	0,21
4	0,07	0,00	0,00	0,21	0,01	0,01	0,66	0,10	0,08	2,08	0,72	0,77
5	0,09	0,00	0,00	0,29	0,03	0,02	0,92	0,19	0,23	2,89	1,34	2,34
6	0,12	0,00	0,01	0,38	0,04	0,07	1,21	0,36	0,65	3,80	2,24	6,48
7	0,15	0,01	0,02	0,48	0,07	0,17	1,52	0,51	1,68	4,78	3,48	16,8
8	0,19	0,01	0,04	0,59	0,10	0,43	1,86	0,74	4,28	5,85	5,05	42,8
9	0,22	0,02	0,11	0,70	0,14	1,09	2,21	1,04	10,9	6,98	7,00	(109)
10	0,26	0,02	0,28	0,82	0,19	2,80	2,59	1,41	28,0	8,18	9,40	(280)

Kurve, welcher von den hier berechneten negativen Gliedern und den positiven Gliedern höherer Ordnung in der Konzentration verursacht wird.)

Unsere Überlegungen haben nun zu einer Beschreibung über den Übergang von dem starken zu dem schwachen Elektrolyt geführt. Das Kennzeichen der Stärke eines Elektrolyten ist der Parameter $b = \varepsilon^2/aDkT$, welcher das Verhältnis zwischen der potentiellen Energie ε^2/aD von zwei Ionen im Augenblick der Berührung zu der Energie kT der Wärmebewegung mißt. Wenn dieses Verhältnis klein ist, also wenn die DK. des Lösungsmittels oder der mittlere Durchmesser des Elektrolyten groß ist, haben wir einen starken Elektrolyten, dessen Eigenschaften sich aus dem Zeitmittel des Potentials der Ionenwolke ableiten lassen. Wenn b groß wird, so nehmen die Abweichungen von den Grenzgesetzen der starken Elektrolyte zu, und wir finden die Eigenschaften der schwachen Elektrolyte.

Natürlich sehen wir hier von denjenigen schwachen Elektrolyten ab, für welche ein wirkliches, durch homöopolare Kräfte verursachtes Gleichgewicht zwischen freien Ionen und chemisch neutralen Molekülen besteht.

7. Anhang. Berechnung des Integrals in (5.1). Wir wollen nun die Funktion (5.2) berechnen. Wir schreiben

$$I = \int_a^\infty \exp\left(\frac{\beta e^{-\varkappa r}}{r}\right) g(r)\,dr$$

für das Integral von (5.1), wo wir $r_0 = \infty$ gesetzt haben, was durch (4.5) erlaubt ist. Wenn wir die Differentialgleichung (3.7) mit $\exp(\beta e^{-\varkappa r}/r) r^2 dr$ multiplizieren und zwischen den Grenzen $r = a$ und $r = \infty$ integrieren, so finden wir die Gleichung

$$-2I = \int_a^\infty \exp\left(\frac{\beta e^{-\varkappa r}}{r}\right) e^{-\varkappa r}(1+\varkappa r)\,dr - \left[r^2 \exp\left(\frac{\beta e^{-\varkappa r}}{r}\right)\frac{dg}{dr}\right]_{r=a}^{r=\infty}. \tag{7.1}$$

Der Differentialkoeffizient verschwindet für $r = \infty$. Für kleine Abstände ($r = a$) dürfen wir die Reihenentwicklungen (4.1) und (4.2) verwenden, um dg/dr zu berechnen. Mit Rücksicht auf die Grenzbedingungen (4.4) und (4.6) erhalten wir

$$\left(\frac{dg}{dr}\right)_{r=a} = -\frac{1}{\beta}\left(1 - \frac{b^3 e^{-b}}{2(b-2+e^{-b}(b+2))}\right), \tag{7.2}$$

wenn wir Glieder, die $\varkappa$ enthalten, vernachlässigen. (Wir suchten oben in § 5 eine Leitfähigkeitsformel bis auf Glieder in $c^{3/2}$, und das Integral I erscheint in dem Endergebnis mit (N/V) multipliziert; wenn wir ein $\varkappa$-Glied in I vernachlässigen, so ist der endgültige Fehler von der Ordnung $c^{3/2}$.)

Schreiben wir nun F für das Integral in (7.1). Es läßt sich folgendermaßen umformen:

$$F = \int_a^\infty \left\{\exp\left(\frac{\beta e^{-\varkappa r}}{r}\right) - 1 - \frac{\beta}{r}\right\} e^{-\varkappa r}(1+\varkappa r)\,dr + \int_a^\infty e^{-\varkappa r}(1+\varkappa r)\,dr + \beta\int_a^\infty e^{-\varkappa r}(1+\varkappa r)\,\frac{dr}{r} \tag{7.3}$$
$$= F_1 + F_2 + F_3.$$

Wir erhalten durch einfache Quadratur und Reihenentwicklung

$$F_2 = e^{-\varkappa a}\frac{(2+\varkappa a)}{\varkappa} = \frac{2}{\varkappa} - a - 2\varkappa a^2 + \cdots \tag{7.4}$$

und

$$F_3 = \beta\left(e^{-\varkappa a} - Ei(-\varkappa a)\right) = \beta\left(1 - \gamma - \ln(\varkappa a) + \frac{\varkappa^2 a^2}{2} + \cdots\right), \tag{7.5}$$

wo

$$\gamma = 0{,}5772$$

die Eulersche Konstante ist.

Endlich suchen wir den Teil von F_1, der unabhängig von der Konzentration ist. Das Integral ist eine Funktion von $\varkappa$, die stetig und endlich bleibt, auch für $\varkappa = 0$. Wir haben die gewünschte Konstante, indem wir einfach $\varkappa$ gleich Null in F_1 setzen, womit wir den Ausdruck

$$F_1 = \beta \int_0^b (e^y - 1 - y) \frac{dy}{y^2} + O(\varkappa)$$

erhalten, nachdem wir noch eine neue Veränderliche $y = \beta/r$ eingeführt haben. Schreiben wir

$$j(b) = \int_0^b (e^y - 1 - y) \frac{dy}{y^2},$$

so finden wir folgende Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} j(b) &= Ei(b) + \frac{1}{b} - \frac{e^b}{b} - \ln b + 1 - \gamma \\ &= \frac{b}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2b^n}{(n+1)(n+2)!} \end{aligned}\right| \quad (7.6)$$

wo $Ei(b) = \int_{\infty}^{-b} e^{-u} du/u$ das Exponentenintegral ist[1]). Setzen wir (7.4), (7.5) und (7.6) in (7.3) ein, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} F &= \frac{2}{\varkappa} - \beta \ln(\varkappa a) \\ &\quad + \beta\left(Ei(b) - \frac{e^b}{b} - \ln b + 2(1-\gamma)\right) \end{aligned}\right| \quad (7.7)$$

und (7.7) und (7.2) in (7.1) liefert das Ergebnis

$$-2I = \frac{2}{\varkappa} - \beta \ln(\varkappa a) + \beta P(b), \quad (7.8)$$

wo

$$\left.\begin{aligned} P(b) &= Ei(b) - \frac{e^b}{b} - \ln b - \frac{e^b}{b^2} \\ &\quad + \frac{b}{2}\left(b - 2 + e^{-b}(b+2)\right) + 2(1-\gamma) \end{aligned}\right| \quad (7.9)$$

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. P. Debye für seine freundlichen Ratschläge während des Entstehens dieser Arbeit herzlichst danken.

1) Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 2. Aufl. S. 78, Teubner 1933.

(Eingegangen 28. November 1933.)

Erwärmungen im hochfrequenten Kondensatorfeld auf Grund der anormalen Absorption.

Von Heinz Haase.

1. Einleitung und Problemstellung.

Beim Arbeiten mit Kurzen elektrischen Wellen wurden Beeinflussungen sowohl organischer als auch anorganischer Substanzen gefunden. Im allgemeinen bestand dieser Einfluß in einer mit Erwärmung verbundenen Absorption, die sehr stark frequenzabhängig war.

Die Versuche, die unternommen wurden, um diese Erscheinungen zu erklären, zeigten, daß die Ursache dieser Absorption nicht bei allen Substanzen die gleiche ist, sondern daß wir zwei Arten unterscheiden müssen:

Eine Absorption durch elektrische Leitfähigkeit, die durch die gewöhnlichen Wechselstromgesetze hinreichend erklärt werden kann, und eine Absorption bei so geringer Leitfähigkeit, daß dafür andere Ursachen vorhanden sein müssen.

Von den zahlreichen Untersuchungen über die Absorption durch Leitfähigkeit seien die Messungen von Pätzold[1]) im hiesigen Institut angeführt, weil die vorliegende Arbeit als Ergänzung seiner Ergebnisse durch Untersuchungen an Dipolflüssigkeiten dienen sollte. Pätzold untersuchte Salzlösungen im Kondensatorfeld bei Hochfrequenz und fand, daß die Frequenz für die größte Erwärmung lediglich durch die Leitfähigkeit und die Dielektrizitätskonstante der Lösungen bestimmt wurde. Mit Hilfe einer einfachen Beziehung, die er durch Anwendung der bekannten Wechselstromgesetze fand, kann man die Frequenz für das Maximum der Erwärmung von Substanzen, deren Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante bekannt sind, im voraus berechnen und so wichtige Schlüsse für die Wirksamkeit der elektrischen Wellen beispielsweise in der Medizin ziehen.

Da aber bei verschiedenen Substanzen Absorptionen im Hochfrequenzgebiet auftraten, die durch die gewöhnlichen Wechselstromgesetze nicht erklärt werden konnten, mußten andere Erklärungsversuche unternommen werden.

Auf Grund der bis dahin vorliegenden verhältnismäßig wenigen Meßergebnisse entwickelte Debye seine Dipoltheorie.

Nach dieser Theorie, die im Anschluß an die Meßergebnisse diskutiert werden soll, ist das Frequenzgebiet für die maximale Absorption von Dipolflüssigkeiten bei konstanter Temperatur durch die Zähigkeit, den Molekülradius, die Di-

1) Zeitschr. f. Hochfrequenztechn. **36**, 85, 1930.

elektrizitätskonstante und die Konzentration der Flüssigkeit in einem verlustfreien Lösungsmittel gegeben.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchungen war, die Pätzoldschen Ergebnisse an Elektrolyten im Hochfrequenzfeld durch Messungen an Dipolflüssigkeiten zu ergänzen. Insbesondere sollte das Verhalten organischer Flüssigkeiten im hochfrequenten Kondensatorfeld studiert werden. Es kam darauf an, die Größe des Absorptionseffektes bei verschiedenen Substanzen zu vergleichen, den Bereich, über den sie sich erstreckt, festzustellen und zu beobachten, wie sich eine Verdünnung der Substanzen durch verlustfreie Lösungsmittel auswirkt.

2. Versuchsanordnung.

a) Vorversuche.

Zunächst wurde versucht, mit Barkhausenschwingungen zu arbeiten. Dabei wurden alte Schott-*N*-Röhren verwendet, die wohl bei bestimmten Frequenzen genügende Energie lieferten, bei denen es aber nicht gelang, die Wellenlänge ohne erhebliche Verminderung der Leistung in dem notwendigen Bereich zu variieren.

Mit Hilfe der ersten Drudeschen Methode sollte zunächst das Übergangsgebiet von der statischen zur optischen Dielektrizitätskonstante festgestellt werden. Dann sollte die Messung der in diesem Bereich zu erwartenden Absorption im Kondensatorfeld eines besonderen geschlossenen Schwingungskreises erfolgen.

Während dieser Vorversuche, die aus dem obigen Grunde nicht zum Ziele führten, erschien die Arbeit von Malsch[1]). Aus Messungen an Alkoholen im Gebiet längerer Wellen hatte er die Frequenzen für das Übergangsgebiet durch Anwendung der Formeln der Debyeschen Theorie für verschiedene Alkohole vorausberechnet. Dabei zeigte sich, daß bei den Alkoholen mit zunehmender Ordnung sich das charakteristische Gebiet nach längeren Wellen verschiebt, und zwar deshalb, weil die Zähigkeit und der Molekülradius immer größer werden. Malsch hatte die Wellenlängen für das Maximum des Absorptionskoeffizienten angegeben für CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH bei den Wellenlängen 19, 32, 90, 162 cm.

Benutzt man diese Angaben als Anhaltspunkte, so ergeben sich aus der Debyeschen Formel für Amylalkohol und Hexylalkohol Werte für die charakteristische Wellenlänge, die so groß sind, daß ihre Erzeugung auch mit großer Energie auf keine besonderen Schwierigkeiten stößt.

1) Ann. V **12**, 865, 1932.

Die aus der angenäherten Berechnung gefundenen Werte konnten nicht als unbedingt richtig angesehen werden, sondern sie sollten nur dazu dienen, das Frequenzgebiet, in dem eine starke Absorption zu erwarten war, zu bestimmen.

Die Absorption elektrischer Energie durch Substanzen muß sich in einer Erwärmung äußern, die man zum Nachweis dieses Effektes benutzen kann.

b) Entwicklung der Apparatur.

Da die Arbeit als Fortsetzung der Pätzoldschen Untersuchungen gedacht war, wurde anfangs dieselbe Apparatur benutzt. Von den beiden Versuchsanordnungen, die Pätzold angibt, verwendet man meist die, bei der ein geschichtetes Dielektrikum entsteht. Das ist der Fall bei der Anwendung in der Medizin, wo sich Körperteile verschiedener Zusammensetzung zwischen den Platten befinden. Da bei Pätzold beide Anordnungen prinzipiell möglich waren, wurden auch hier beide Methoden ausprobiert.

Bei einer Reihe von Versuchen wurde ein geschichtetes Dielektrikum benutzt. Um Strahlungsverluste zu vermeiden, mußte die Kapazität möglichst groß, d. h. Plattenabstand eng und Oberfläche groß gemacht werden. Der Plattenabstand konnte nicht beliebig verkleinert werden, weil das Verlustgefäß zwischen den Platten untergebracht werden mußte. Während bei Pätzold die Plattenränder auf allen Seiten über das Gefäß hinausragten, konnte dieser Aufbau hier nicht verwendet werden, weil ein prinzipieller Unterschied vorhanden war: Bei den Elektrolyten tritt eine Verdichtung des Feldlinienverlaufes im Verlustgefäß ein, während hier bei den Dipolsubstanzen eine Verdünnung auftrat. Die Feldverzerrungen waren gerade entgegengesetzt, so daß bei Pätzold der Nebenschluß durch die Luft vernachlässigt werden konnte, während er hier die Hauptrolle spielte.

Auch verschiedene Verbesserungen im Aufbau, die in der Originalarbeit beschrieben sind, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. So wurde davon Abstand genommen, weitere Messungen mit dieser Methode zu versuchen. Es wurde daher der andere Aufbau gewählt, bei dem der Kondensator in die Flüssigkeit eintaucht. Pätzold hatte zu diesem Zweck ein Weinholdsches Gefäß benutzt, in das er einen Plattenkondensator eintauchte. Dieser bestand aus zwei Kreisplatten, die durch in Glas eingeschmolzene Drähte an einem Hartgummideckel befestigt waren. Hierbei traten insofern Schwierigkeiten auf, als der Abstand der Platten nicht genau genug eingehalten werden konnte,

wenn der Deckel zum Umfüllen der Flüssigkeiten abgenommen werden mußte. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurde ein Weinholdsches Gefäß hergestellt, das unten eine Abflußöffnung hatte (s. Fig. 1). Hierdurch konnte die

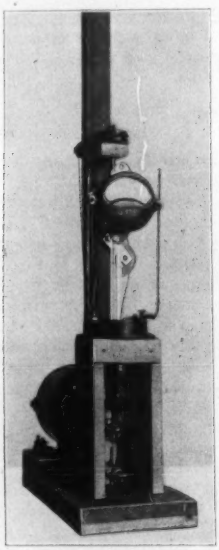

Fig. 1.

Flüssigkeit zum Wiederabkühlen entfernt werden, ohne daß im Aufbau etwas geändert zu werden brauchte. Da immer bei gleicher Anfangstemperatur gemessen wurde, hat sich diese Anordnung sehr bewährt. Die Verbindung zwischen innerer und äußerer Glaswand mußte allerdings durch ein Schlangenrohr erfolgen, weil bei einer geraden Verbindung im Glas Spannungen auftraten, die beim Auspumpen zur Zerstörung des Gefäßes führten. Ein Nachteil ist hierbei, daß die Flüssigkeit im Rohr nicht vom Rührer erfaßt werden kann. Man muß daher das Rohr vom Hahn bis zum Gefäß als toten Raum betrachten, der nicht beeinflußt wird. Der Kondensator war als Zylinderkondensator ausgebildet, dessen äußerer Beleg federnd an die Glaswand gedrückt war, während der innere mit dem Hartgummideckel fest verbunden war. Ein Thermometer und ein Rührer, der durch einen Motor angetrieben wurde, wurden vom inneren Beleg umschlossen. Da das Thermometer sich nicht zwischen den Kondensatorbelegen befand, konnten keine Fehler durch Feldverzerrung oder selektive Erwärmung des Quecksilbers hervorgerufen werden.

Die Selbstinduktion bestand aus zwei Drähten, die am unteren Ende kurz rechtwinkelig gebogen waren und an den Deckel angeschraubt werden konnten. Die Verbindung zum inneren Beleg wurde durch einen an ihn geschraubten Draht hergestellt, während zum äußeren Beleg ein schmales Metallband führte, das federnd gegen ihn gedrückt wurde.

Die Abstimmung wurde durch ein Hitzdrahtamperemeter von Telefunken kontrolliert, bei dem der Shunt entfernt wurde, so daß es nahezu frequenzunabhängig war. Seine Eichung erfolgte mit Gleichstrom. Weil sich die Messungen über einen kleinen Wellenbereich erstreckten und nur solche untereinander verglichen wurden, die bei gleichem Strom vorgenommen worden waren, kam es auf die absolute Genauigkeit des Instrumentes weniger an.

Als Sender wurde ein Telefunkenrohr R. S. 229 II 8 (400 Watt) in der Ultrakurzwellenschaltung nach Wechsung benutzt, die eine Variation der Wellenlängen zwischen 3,5 und 10 m durch Auswechseln von Spulen gestattet. Die Heizung erfolgte mit Wechselstrom. Die Anodenspannung von etwa 1800 V wurde durch eine Gleichstromhochspannungsmaschine geliefert. Der weitere Aufbau ist in der Pätzoldschen Arbeit eingehend beschrieben worden.

Um die Leistung besonders bei den kurzen Wellen zu erhöhen, wurde statt der Drossel ein Sperrkreis in die Erdleitung gelegt. Da das Rohr während des Betriebes sehr heiß wurde, mußte zwischen Rohr und Schwingungskreis ein großer Asbestschirm aufgestellt werden, um eine Wärmestrahlung zum Sekundärkreis zu verhindern. Dabei ist die Leistung und die Lebensdauer des Rohres durch die einseitige Abschirmung entgegen den Erwartungen nicht merklich beeinträchtigt worden. Als es, wie die Messungen zeigen, nötig wurde, die Wellenlängen des Senders von Zentimeter zu Zentimeter zu variieren, wurde dem festen Minoskondensator ein kleiner Luftplattendrehkondensator parallel geschaltet. Durch kleine Änderungen des Plattenabstandes konnte die Wellenlänge genügend fein verändert werden.

Die Wellenlängenmessung geschah mit einem Absorptionswellenmesser, der aus einem kleinen Drehkondensator und auswechselbaren Spulen bestand. Er war vorher mit Hilfe eines Lechersystems geeicht worden. Die Spulen, die aus Gründen der Stabilität aus Kupferband bestanden, waren so bemessen, daß jede Wellenlänge mit zwei verschiedenen Spulen eingestellt werden konnte.

c) Meßmethode und Fehlerquellen.

Bei den Versuchen wurde immer die gleiche Flüssigkeitsmenge abgemessen und in das Gefäß eingefüllt. Der Kreis wurde dann abgestimmt und immer auf dieselbe Stromstärke eingestellt.

Die Durchführung der Messung ging in der Weise vor sich, daß immer bei gleicher Ausgangstemperatur begonnen, die Erwärmung nach 3 Minuten gemessen wurde, wobei die Zeit mit der Stoppuhr abgelesen wurde. Die Einstellung auf gleiche Anfangstemperatur ist deshalb wichtig, weil die Messungen sonst nicht miteinander vergleichbar sind.

Besonders mußte darauf geachtet werden, daß nicht zu hohe Leistungen verwendet werden, weil sonst die Feldstärke hinreichte, eine Gasentladung im Hohlraum des Gefäßes hervorzurufen. Das Brennen der Gasentladung verursachte eine zusätzliche Erwärmung, die einem Strom von etwa 1 A entsprach. Die Erscheinung trat nicht immer auf, wenn auf gleichen Strom eingestellt wurde, sondern nur dann, wenn die Absorption besonders groß war, weil dann eine höhere Spannung benötigt wurde. So war das Zünden der Gasentladung am Anfang ein Kriterium dafür, daß eine Absorptionsstelle gefunden war. Bei den endgültigen Messungen wurde die Stromstärke so eingestellt, daß die Gasentladung nicht auftrat. Außerdem konnte durch Umwickeln des Gefäßes mit Stanniol eine genügende Abschirmung gegen das äußere Feld erzielt werden.

Die Meßreihen wurden in der Weise aufgenommen, daß die Erwärmung jeder Flüssigkeit bei verschiedenen Wellenlängen zwischen 3,5 m und 7 m, und zwar mindestens einmal von kürzeren Wellen nach längeren und wieder zurück gemessen wurde.

Die Erwärmungen schwankten zwischen 0,2 und 4,8° in 3 Minuten. Die Meßpunkte waren bei der Wiederholung mindestens auf $^1/_{10}$ Grad reproduzierbar. Das Thermometer war in Zehntelgrade eingeteilt, so daß Hundertstelgrade noch geschätzt werden konnten. Das Hitzdrahtinstrument konnte auf $^1/_{100}$ A genau abgelesen werden.

Um den Einfluß der Temperaturänderung auf die Lage der Absorptionsstelle zu untersuchen, wurde der Temperaturanstieg sowohl vor der Messung beobachtet, als auch während derselben oft von Minute zu Minute abgelesen. In den meisten Fällen ergab sich ein gleichmäßiges Steigen. Nur bei extrem hohen Erwärmungen war am Ende ein langsamerer Temperaturanstieg als am Anfang zu beobachten. Auch aus diesem Grunde durfte die Leistung nicht zu groß sein, weil sonst eine Fälschung der Messungen hervorgerufen worden wäre. Die Flüssigkeitsmenge, die auf etwa 1 Promille genau abgemessen werden konnte, betrug stets 95 ccm, damit sie etwas über den Rand der äußeren Belegung herausragte, aber den Deckel nicht berührte.

Die Bestimmung der Temperatur mit dem Thermometer war ausreichend.

d) Auswahl der Substanzen.

Die Auswahl der Substanzen wurde durch die verschiedenen in der Problemstellung erwähnten Grundgedanken bestimmt.

Einmal sollten Flüssigkeiten mit Verlusten mit solchen ohne Verluste verglichen werden. Dann sollten chemisch ähnliche Substanzen untersucht werden, um festzustellen, ob irgendwelche Gesetzmäßigkeiten aufzufinden wären. Da die Alkohole bekanntlich eine homologe Reihe bilden, schienen sie für die Untersuchung besonders geeignet. Dazu kommt noch, daß man die *OH*-Gruppe leicht durch ein Halogen ersetzen kann. So wurden noch Äthylbromid, Propylbromid und Butylbromid untersucht. Methylbromid ist bei Zimmertemperatur gasförmig, schied aus diesem Grunde bei der vorliegenden Versuchsanordnung aus.

Es wurden zwei Lösungsmittel, Benzol und Xylol, von denen bekannt ist, daß sie dipolfrei sind und daher keine merklichen Verluste aufweisen, gewählt, um gleichzeitig die Abhängigkeit des Kurvenverlaufes vom Lösungsmittel festzustellen. Vor ihrer Verwendung wurden Benzol und Xylol zur Kontrolle in reinem Zustande unter denselben Bedingungen untersucht wie die Alkohole. Dabei wurde festgestellt, daß die Erwärmungen derart gering waren, daß sie bei den Messungen nicht berücksichtigt zu werden brauchten.

3. Meßergebnisse.

Nach den Angaben von Malsch war zu erwarten, daß das Absorptionsmaximum für Hexylalkohol am weitesten nach längeren Wellen hin verschoben sein würde, weil die Zähigkeit und der Molekülradius mit zunehmender Ordnung ansteigen. Die Lage der Maxima konnte nicht nach der Debyeschen Gleichung vorher exakt berechnet, sondern nur geschätzt werden, weil die Angaben über die Molekülradien zu unbestimmt waren. Deshalb wurden die Messungen mit Hexylalkohol begonnen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind aus den folgenden Kurven zu entnehmen. Bei den einzelnen Messungen wurde so vorgegangen, daß erst die reinen Flüssigkeiten, Hexylalkohol dann in Benzol und Amylalkohol in Benzol und Xylol in verschiedenen Lösungsverhältnissen untersucht wurden.

Hexylalkohol.

Die Kurve *a* auf Fig. 2 zeigt den Verlauf der Absorption für Hexylalkohol in reinem Zustande

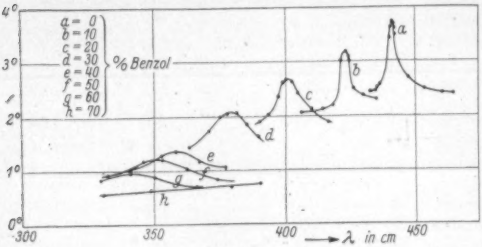

Fig. 2.

in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei einer Ausgangstemperatur von 20°, die auch für alle übrigen Messungen gewählt wurde.

Auffallend ist die außerordentliche Schärfe des Maximums. Da dieses Ergebnis zunächst sehr unwahrscheinlich schien, wurden mehrere Kontrollmessungen vorgenommen, die aber stets zu dem gleichen Ergebnis führten.

Um zu untersuchen, wie sich eine Verdünnung auswirkt, wurde der Alkohol durch Benzol von 10 zu 10 Volumprozent verdünnt (Kurven *b* . . . *h* auf Fig. 2). Eine Verschiebung des Maximums nach kürzeren Wellen hin ist einwandfrei nachzuweisen. Außerdem treten aber mit zunehmender Verdünnung eine immer größere Verflachung und Verbreiterung der Absorptionsstelle auf, bis sie schließlich schon bei einem Verhältnis Benzol zu Hexylalkohol wie 7 : 3 nahezu verschwunden ist.

Bei den Messungen an Hexylalkohol ergab sich eine besondere Schwierigkeit insofern, als eine Meßreihe innerhalb weniger Stunden reproduzierbar dargestellt werden konnte. Wurden die Versuche aber nach einigen Tagen wiederholt, so ließen sich nicht immer die gleichen Ergebnisse erzielen, sondern die Kurven waren manchmal etwas verschoben. Aus verschiedenen Versuchsreihen ergab sich daher, daß die Kurven innerhalb gewisser Grenzen zu pendeln scheinen. Vielleicht finden durch die Assoziationen, zu denen die Alkohole bekanntlich neigen, langsame Veränderungen im Innern der Flüssigkeit statt. Es sei aber ausdrücklich bemerkt, daß diese Schwankungen nur bei Hexylalkohol auftraten, während die Messungen an Amylalkohol jederzeit reproduzierbar waren.

Amylalkohol.

Als die Meßergebnisse für Hexylalkohol vorlagen, war es interessant, festzustellen, ob die Absorption bei den übrigen Alkoholen einen ähnlichen Verlauf nehmen würde. Deshalb wurde als nächste Versuchsflüssigkeit Amylalkohol gewählt, weil er in der Reihe dem vorher untersuchten am nächsten steht. Hier zeigte sich, daß die Kurven denen des Hexylalkohols ähnlich sind (s. Fig. 3).

Bei der Verdünnung mit Benzol wurde festgestellt, daß auch hier eine Verschiebung, Verbreiterung und Verflachung der Absorption mit wachsender Verdünnung eintrat. Die Verschiebung war aber nicht so groß wie beim Hexylalkohol.

In einem weiteren Versuch wurde an Stelle von Benzol Xylol als Lösungsmittel verwendet.

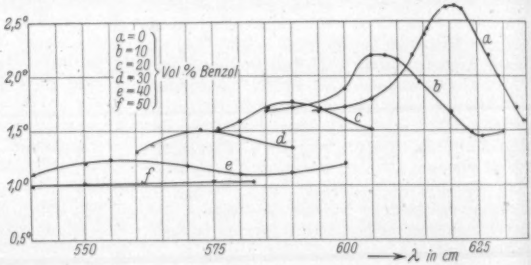

Fig. 3.

Hierbei ergab sich eine noch geringere Verschiebung der Absorptionsstelle, obwohl die in Betracht kommenden physikalischen Konstanten

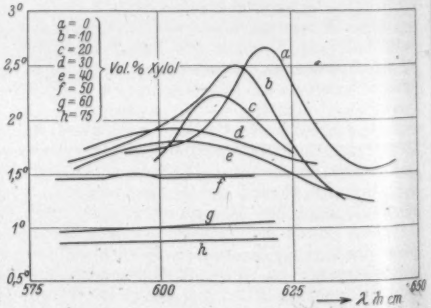

Fig. 4.

von Benzol und Xylol sehr wenig voneinander verschieden sind (Kurven auf Fig. 4). Außerdem zeigt sich, daß der Kurvenverlauf bei Xylol sowohl in bezug auf die Verschiebung

des Maximums nach kürzeren Wellen als auch auf die Änderung der Höhe in Abhängigkeit von der Konzentration vielmehr den Erwartungen entspricht. Bei der Verdünnung mit Benzol wurde nicht der geradlinige Verlauf der Kurven erhalten wie bei der Verdünnung mit Xylol (Kurven auf Fig. 5a und b).

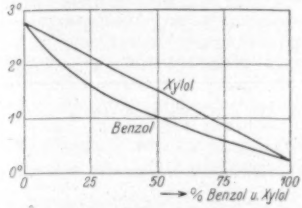

Fig. 5a.

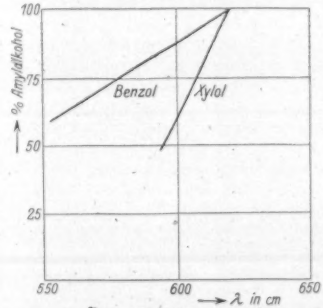

Fig. 5b.

Diese Erscheinung läßt den Schluß zu, daß Benzol für die Alkohole kein geeignetes Lösungsmittel ist, weil die Wahrscheinlichkeit besteht, daß irgendwelche irreguläre Verbindungen entstehen, die man nicht ohne weiteres kontrollieren und beseitigen kann.

Butylalkohol.

Nachdem es gelungen war, die Absorptionsstelle für die beiden Alkohole zu finden, wurde versucht, auch die für Butylalkohol nachzuweisen. Nach Malsch sollte das Maximum des Absorptionskoeffizienten bei der Wellenlänge 1,62 m liegen.

Die vorliegenden Untersuchungen gaben aber zu der Vermutung Anlaß, daß die charakteristische Welle des Butylalkohols länger, und zwar etwa 3 m, sein mußte, weil auch die Wellenlängen für Amylalkohol und Hexylalkohol größer waren, als sie nach den Voraussagen von Malsch hätten sein müssen. Da das 400-Watt-Rohr nur bis etwa 3,5 m zu gebrauchen war, mußte zu diesem Zwecke dieses Rohr gegen ein anderes ausgewechselt werden, das die Herstellung noch kürzerer Wellen ermöglichte. Dazu wurde ein Spezialrohr benutzt, was bis zu 2,5 m herab noch etwa 5 Watt Hochfrequenz lieferte. Die Beobachtungen ergaben, daß die Erwärmung bei gleichem Strom erst mit der Wellenlänge abnahm, bei 3,12 m anstieg und unter 3 m wieder abfiel. Die Erwärmungen an der Absorptionsstelle waren um etwa 40 Proz. höher, als sie nach dem übrigen Kurvenverlauf hätten sein müssen. Da aber bei der geringen Stromstärke (0,2 A) die Genauigkeit nicht mehr groß war, war es nicht möglich, den Kurvenverlauf in der Weise aufzunehmen wie bei den vorigen Alkoholen. Wohl kann man aber die Lage der Absorptionsstelle angeben, was für den vorliegenden Zweck als ausreichend angesehen werden kann.

Die übrigen Substanzen.

Um festzustellen, wie sich die Ersetzung der *OH*-Gruppe durch ein Halogen im Molekül auswirkt, wurden die übrigen Alkohole und ihre zugehörigen flüssigen Bromide gemessen.

Die Ergebnisse an den Bromiden sind aber nicht zu verwerten, weil sich sowohl am Glas wie an den Metallteilen ein schlammiger Überzug festsetzte, der die Messungen erheblich fälscht. Diese Abscheidungen wurden aber nicht durch den Einfluß des Feldes hervorgerufen, sondern fanden sich nach dem Öffnen auch in den Originalampullen vor, die erst kurz vor Beginn der Versuche geöffnet wurden.

4. Theoretische Grundlagen.

Als die Meßergebnisse für die Alkohole vorlagen, erhob sich die Frage, wie weit die Resultate mit den nach der Debyeschen Theorie zu erwartenden übereinstimmen, besonders da schon zwei Arbeiten, die von Mizushima und Malsch, vorlagen, die beide als qualitative Bestätigungen der Theorie anzusehen sind.

Um die Vorgänge, die sich bei der Absorption abspielen, klarer hervortreten zu lassen, scheint es notwendig zu sein, einen kurzen Überblick über ihren Mechanismus zu geben, wie er in der Debyeschen Theorie dargestellt wird.

Nach dieser Theorie[1]) ist die anormale Dispersion einer Flüssigkeit im Gebiet kurzer elektrischer Wellen durch die Polarität ihrer Moleküle bedingt. Diese Erscheinung kennzeichnet insbesondere den Übergang von der statischen zur optischen Polarisation. Die Frequenz, bei der dieser Übergang erfolgt, kann nach Debye

1) Debye, Polare Molekeln.

berechnet werden. Wechselt das äußere Feld sein Vorzeichen so schnell, daß die Dipole ihm nicht mehr folgen können, wird zwischen Feldstärke und Polarisation eine Phasenverschiebung entstehen. Die Folge ist, daß ε komplex wird.

Der reelle Teil nimmt mit höher werdender Frequenz ab, der imaginäre Teil erreicht nach Debye für eine bestimmte Wellenlänge ein Maximum. Setzt man $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, so findet man schließlich nach Debye

$$\varepsilon' = n^2 + \frac{\varepsilon - n^2}{1 + \left(\frac{\varepsilon + 2}{n^2 + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2},$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon - n^2) \frac{\frac{\varepsilon + 2}{n^2 + 2} \omega\tau}{1 + \left(\frac{\varepsilon + 2}{n^2 + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2}.$$

In diesen Formeln bedeuten:

n = optischer Brechungsindex (für D-Linie),
ε = statische Dielektrizitätskonstante,
ω = Frequenz,
$\tau = \frac{4\pi\eta^2 a^3}{KT}$ (Relaxationszeit nach Stokes),
η = innere Reibung,
a = Molekülradius,
K = Boltzmannkonstante,
T = absolute Temperatur.

Bei der hier benutzten Meßmethode wurde nur die Absorption, die durch ε'' dargestellt wird, erfaßt. Wir beschränken uns daher im folgenden auf diesen Teil von ε. Um zu einer bequemen und durchsichtigen Form zu gelangen, benutzen wir die Form der Gleichung, wie sie Malsch durch Umrechnung aus der Debyeschen Formel erhalten hat.

Aus Debyes Gleichungen folgt:

$$K = \frac{(\varepsilon - n^2)\frac{\varepsilon + 2}{n^2 + 2} \cdot \frac{8\pi^2 c\eta a^3}{\lambda \cdot K \cdot T}}{60 \cdot \lambda \left[1 + \left(\frac{\varepsilon + 2}{n^2 + 2}\right)^2 \left(\frac{8\pi c\eta a^3}{\lambda KT}\right)^2\right]}.$$

Setzt man

$$\frac{8\pi^2 c\eta a^3}{KT} \cdot \frac{\varepsilon + 2}{n^2 + 2} = y,$$

so erhält man

$$K = \frac{\varepsilon - n^2}{60} \cdot \frac{y}{\lambda^2 - y^2}; \quad \varepsilon'' = (\varepsilon - n^2) \frac{y^2}{\lambda^2 - y^2}$$

wobei K = Leitfähigkeit und λ = Wellenlänge bedeuten.

Es läßt sich leicht nachweisen, daß ε'' sein Maximum erreicht, wenn $\lambda = y$ ist.

Die Konstante y ist nach Malsch für die betreffende Substanz charakteristisch.

Wesentlich ist, daß es gelungen ist, die Frequenz für das Maximum des Absorptionskoeffizienten rechnerisch festzulegen. Es wird sich nun darum handeln, die Rechnungen mit den Messungen zu vergleichen, wobei wir erwarten müssen, daß die Resultate von der für eine ideale Flüssigkeit gültigen Formel in quantitativer Hinsicht abweichen. Erst bei Messungen an genügend verdünnten polaren Molekülen in einer nichtpolaren Flüssigkeit wie Benzol oder Hexan können wir die Formel mit vollem Recht anwenden.

5. Frühere Messungen und Methoden.

Eine Diskussion der Debyeschen Formel zeigt folgendes: Die Konstante y ist von zwei Faktoren abhängig, die man willkürlich verändern kann: Zähigkeit und Temperatur. Beide sind allerdings bis zu einem gewissen Grade miteinander verknüpft, weil die Zähigkeit von der Temperatur abhängt. Besitzt die Formel Gültigkeit, dann muß sich bei einer Änderung dieser Größen das charakteristische Gebiet verschieben. Die Zähigkeit kann man entweder durch Temperaturänderung oder Änderung des Lösungsmittels und der Konzentration variieren. Bis jetzt sind zwei Arbeiten hierüber erschienen, die von Interesse sind: die Arbeiten von Mizushima und Malsch.

Mizushima[1]) benutzt eine Resonanzmethode und untersucht Glyzerin und Alkohole bei drei verschiedenen Wellenlängen. Er mißt die Dielektrizitätskonstante bei verschiedenen Temperaturen und findet in voller Übereinstimmung mit der Theorie, daß sich das Gebiet, wo der Übergang von der statischen zur optischen Dielektrizitätskonstante stattfindet, mit zunehmender Frequenz nach höheren Temperaturen verschiebt, da dann die Relaxationszeit abnimmt. Bei konstanter Temperatur findet er eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Frequenz.

Malsch weist darauf hin, daß die Hochfrequenzerwärmung der Dipolsubstanzen eine wichtige Fehlerquelle für Messungen an Elektrolyten bilden kann[2]). Bei seinen Messungen der Hochfrequenzerwärmung von Elektrolyten ergibt sich ein Zusammenhang der Messungen in reinen Dipolflüssigkeiten, die ja die Lösungsmittel für die Elektrolyte bilden, mit denen an Lösungen insofern, als beide Effekte stets gemeinsam auftreten.

1) Physik. Zeitschr. **28**, 418, 1927.
2) S. auch Gärtner, Physik. Zeitschr. **32**, 419, 1931.

Er verwendet ein Glasgefäß, in das ein Kondensator eingebaut ist, und benutzt die Steighöhe in einer Kapillare als Maß für die Erwärmung und findet bei seinen Wellenlängen (76, 48 und 28 m) volle Übereinstimmung mit der Theorie. Aus der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit schließt er auf das Maximum des Absorptionskoeffizienten.

Ein direkter Vergleich war ihm nicht möglich, da die quantitativen Absorptionsmessungen bei längeren Wellen ausgeführt worden waren.

6. Vergleich der Messungen mit der Theorie.

Beim Vergleich der hier gefundenen Meßergebnisse mit der Theorie muß man damit rechnen, daß sich Abweichungen von den dort zu erwartenden Resultaten ergeben und zwar aus folgendem Grunde:

Die Theorie gilt streng nur für stark verdünnte Lösungen, in denen die Dipole sich gegenseitig nicht beeinflussen, während hier nur reine Flüssigkeiten und nur verhältnismäßig wenig verdünnte Lösungen untersucht wurden. Aber auch unter Berücksichtigung dieser Tatsache sind die Ergebnisse von den nach der Theorie zu erwartenden immerhin so verschieden, daß sie nicht ohne weiteres erklärt werden können.

Zunächst war auffällig, daß sowohl für Amylalkohol als auch für Hexylalkohol das Absorptionsmaximum nicht bei der Wellenlänge gefunden wurde, bei der es hätte liegen müssen, wenn man die entsprechenden Werte für diese Alkohole in die Formel von Malsch für die charakteristische Wellenlänge einsetzt, sondern bei einer Welle, die nahezu den doppelten Wert hat.

Für diese Erscheinung gab es zwei Erklärungsmöglichkeiten: Entweder folgen die höheren Alkohole den Gesetzmäßigkeiten nicht mehr, was z. B. von Malsch vermutet wurde, oder aber die angegebenen Werte sind zu niedrig. Wenn die zweite Vermutung richtig sein sollte, mußte das Absorptionsmaximum für Butylalkohol, das nach Malsch bei 1,62 m liegen sollte, etwa bei 3 m liegen. Diese Vermutung wurde noch dadurch verstärkt, daß das Verhältnis der Wellenlängen für das Maximum von Amylalkohol zu dem von Hexylalkohol durch die Formel annähernd richtig wiedergegeben wird. Die Auffindung des Maximums an der von uns erwarteten Stelle bestätigt unsere Vermutung, daß die angegebenen Werte zu niedrig sind.

Außer der Lage der Maxima weicht aber auch ihre Form von dem theoretisch verlangten flacheren Verlauf ab. Die große Schärfe des Maximums bei den unverdünnten Alkoholen ist auch vor allem deshalb verwunderlich, weil nicht bei konstanter Temperatur, sondern mit Temperaturerhöhung gearbeitet wurde. Da sich die Zähigkeit sehr stark mit der absoluten Temperatur ändert, müßte ein anderes Ergebnis erwartet werden, weil die charakteristische Frequenz von der Zähigkeit linear abhängen soll. Diese Erscheinung bewirkte eine Verkleinerung des Effektes gegenüber einer Verlustwinkelmessung bei konstanter Temperatur, die zu noch größeren Effekten als den hier gefundenen führen müßte.

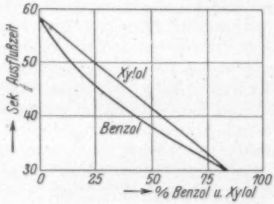

Fig. 6.

Aus den Meßergebnissen geht aber hervor, daß der Einfluß der Zähigkeit nicht so groß ist, wie er nach der Rechnung erwartet werden sollte. Auch die Verschiebung der Kurven bei Verdünnung der Lösungen müßte nach der Theorie viel größer sein. Ein Vergleich der Kurven auf Fig. 6 mit denen für die Verschiebung des Absorptionsmaximums in Abhängigkeit von der Konzentration zeigt, daß diese Verschiebung nicht der starken Änderung der Zähigkeit entspricht. Da auch H. Beck bei seiner Arbeit im hiesigen Institut, die zu gleicher Zeit entstand, feststellte, daß bei den von ihm untersuchten Ölen der Einfluß der Zähigkeit viel geringer ist als nach der Theorie zu erwarten war, kann man den Schluß ziehen, daß es nicht berechtigt erscheint, für die intermolekulare Reibung einfach die Werte für die makroskopische Zähigkeit einzusetzen, insbesondere dürfte die von der Kugel abweichende Form des Moleküls eine große Rolle spielen[1]).

Das geht auch daraus hervor, daß die Schärfe und die Höhe des Maximums bei den Alkoholen mit zunehmender Ordnung immer größer werden und daß der Einfluß der Verdünnung beim Hexylalkohol stärker hervortritt als beim Amylalkohol. Mit wachsender Verdünnung werden die Kurven immer breiter, so daß sie sich immer mehr der Form nähern, die nach der Debyeschen Theorie erwartet werden muß.

1) S. auch Goldammer, Physik. Zeitschr. **33**, 361, 1932.

Eine bemerkenswerte Tatsache ist, daß das Absorptionsmaximum für Amylalkohol bei einer höheren Wellenlänge liegt als das für Hexylalkohol. Dieses Ergebnis, welches im ersten Augenblick erstaunlich erschien, ist aber nach der Debyeschen Theorie zu erwarten, wenn man die Daten für die beiden Alkohole in die Debyesche Formel einsetzt. Da die Dielektrizitätskonstante und der Brechungsindex von Hexylalkohol nicht bekannt waren, wurden sie ermittelt. Die Dielektrizitätskonstante wurde durch Kapazitätsmessung mit einem Schwebungsverfahren zu 3,70, der Brechungsindex für die D-Linie mit dem Abbeschen Refraktometer zu 1,4205 bestimmt. Für die Zähigkeit waren für 25° 4,37 und für 50° 2,16 angegeben. Durch die besonders kleine Dielektrizitätskonstante kommt eine Frequenz für das Absorptionsmaximum von Hexylalkohol zustande, die zu der des Amylalkohols in dem gefundenen Verhältnis steht.

7. Zusammenfassung.

Es wird eine Methode angegeben, mit deren Hilfe man die Erwärmung von Dipolsubstanzen auf Grund der anormalen Dispersion im Kondensatorfeld bei Hochfrequenz messen kann.

Mit dieser Methode wurden zunächst Hexylalkohol in Benzol und Amylalkohol in Benzol und Xylol in verschiedenen Konzentrationen, dann die übrigen Alkohole und ihre zugehörigen flüssigen Bromide gemessen.

Bei den Versuchen an Hexylalkohol und Amylalkohol ergab sich:

1. Die Höhe der Absorption nimmt ab mit wachsender Verdünnung.
2. Das Maximum wandert mit der Verdünnung nach höheren Frequenzen.
3. Die Resonanzbreite wird mit wachsender Verdünnung immer größer.

Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit der Debyeschen Theorie wurde festgestellt:

Dem Sinne und der Größenordnung nach werden die Erscheinungen durch die Theorie richtig wiedergegeben.

Abweichungen von der Theorie traten insofern auf, als

a) die Wellenlängen des Maximums bei den reinen Alkoholen etwa den doppelten Wert hatten und
b) die Verschiebung der Maxima durch die Zähigkeitsänderung kleiner war, als nach der Theorie erwartet wurde.

Auf Grund dieser Abweichungen wurde die Lage des Maximums für Butylalkohol, das bei 1,62 m liegen sollte, zu etwa 3 m vorausberechnet und auch an der erwarteten Stelle gefunden.

Vorliegende Arbeit wurde im Technisch-Physikalischen Institut der Universität Jena unter Leitung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. Esau, ausgeführt, dem ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für das rege, fördernde Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, aussprechen möchte.

Der Heinrich-Hertz-Gesellschaft bin ich für gütiges Bereitstellen von Mitteln zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen 26. Juli 1933.)

Entladungserscheinungen in Schwingungskreisen mit Kugelfunkenstrecke bei Atmosphärendruck[1]).

Von W. Krug.

Die Entladungsformen einer Kugelfunkenstrecke sind je nach der Charakteristik des speisenden Kreises so mannigfaltig, daß es nicht überraschend ist, wenn bei experimentellen Untersuchungen zu den bereits bekannten neue Erscheinungen hinzutreten. Über einige derartige neue Wirkungen und Entladungsformen in einem Schwingungskreis mit Kugelfunkenstrecke soll im folgenden nach Kathodenstrahloszillographischen Aufnahmen näher berichtet werden.

1. Einige wesentliche Erscheinungen.

Gegenstand der Untersuchungen ist ein Thomsonscher Schwingungskreis (Fig. 1), aus Kondensator C, Selbstinduktionsspule L, Dämpfungswiderstand R und Kugelfunkenstrecke F. Der Kondensator C wird über hochohmige Widerstände in bekannter Weise auf die Gleichspannung U_0 aufgeladen, und zwar nur so weit, bis diese etwa 1–2 Proz. unterhalb der statischen Durchbruchspannung der Funkenstrecke liegt. Von selbst kann die Funkenstrecke somit nicht zünden. Sie muß künstlich ionisiert werden. Hierzu dient das Ansprechen einer zweiten, nach dem Verfahren von Binder-Fröhmer[2]) gekreuzten Funkenstrecke in neuer Form[3]). Die

1) Auszugsweise vorgeführt auf der Gautagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 10.–12. Juni 1933 in Freiberg i. Sa.

2) Cl. Fröhmer, Binderscher Mikrozeitschalter ... Dr.-Dissertation, Dresden 1930, S. 15, Abb. 12; W. Krug, Über Schaltanordnungen bei Kathodenstrahl-Oszillographen ..., E. u. M. 1931, S. 238, Abb. 13 und 14.

3) Über die Neukonstruktion wird zu einer späteren Zeit berichtet werden.

Ionisierungsfunkenstrecke soll jedoch nicht dauernd wirken. Der Strom in ihr klingt daher sehr rasch ab, so daß der Reizfunke bereits erloschen ist, bevor die zu untersuchenden Vorgänge auftreten. Eine zusätzliche Fremdionisierung durch Radium oder Quarzlampen findet ebenfalls nicht statt.

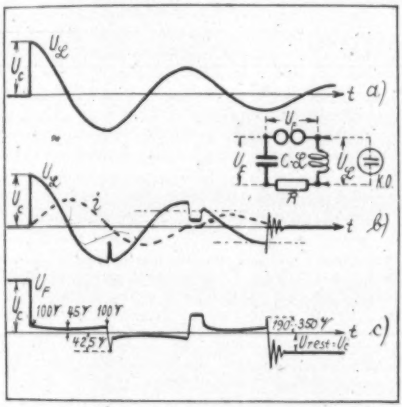

Fig. 1. Entladungserscheinungen einer Kugelfunkenstrecke bei Atmosphärendruck in einem Thomsonkreis.

Mit dem Zünden der Funkenstrecke F beginnt der Kreis zu schwingen, und die Spannung an der Selbstinduktionsspule sollte erwartungsgemäß die Form einer gedämpften Schwingung nach Fig. 1a annehmen. Das Oszillogramm offenbart aber mehr. Wir erkennen an den Kulminationspunkten der Spulenspannung U_L auffallende Störungen gemäß der Kurve Fig. 1b. Es sind hiernach drei ganz charakteristische Erscheinungen wahrzunehmen:

An der ersten Kulminationsstelle fällt die Spulenspannung sprunghaft um einen gewissen Betrag ab, um nach sehr kurzer Zeit ebenso rasch wieder auf die Ausgangsspannung hinaufzuschnellen.

An einer späteren Kulminationsstelle tritt ebenfalls ein scharfer Abfall um denselben Spannungsbetrag wie vorher auf; die verminderte Spannung bleibt aber diesmal längere Zeit vorhanden. Erst nach einer Zeit von etwa 10^{-5} sec und mehr kommt ein erneuter Spannungssprung nach oben bis zu einer Höhe, die der in diesem Augenblick noch vorhandenen Kondensatorspannung ungefähr gleichkommt.

An dem nächsten hierauf folgenden Kulminationspunkt zeigt sich schließlich nur noch ein Absinken der Spannung und ein Ausschwingen auf Null. Ein Wiederanstieg unterbleibt. Der Kondensator behält seine Restspannung.

Zur Deutung überlagern wir die theoretische Stromkurve i des Schwingungskreises nach Fig. 1b. Sofort sehen wir, daß die Störstellen der Spulenspannung U_L mit den Stromwendezonen zusammenfallen. Stromwendezonen sind aber Entionisierungszonen, in denen der Widerstand der Funkenstrecke bekanntlich weit über den Lichtbogenwiderstand hinaus anwachsen kann. Ein derartiger Widerstandssprung in der Funkenstrecke muß nun bei den vorliegenden Versuchen im Augenblick des Spannungszusammenbruches an der Spule vorhanden sein, denn die Spule erscheint von dem Kondensator völlig abgetrennt und sich selbst überlassen, was eine Ausgleichschwingung zur Folge hat, die durch die Selbstinduktion der Spule, deren Eigenkapazität und die Kapazität der Ablenkplatten des angeschlossenen K.O. gegeben ist. Beobachtungen auf dem Fluoreszenzschirm lassen deutlich eine Verlangsamung des Spannungsabfalles erkennen, wenn man parallel zur Spule eine zusätzliche Kapazität anschließt. Andererseits verschwinden die Störungen vollständig, wenn parallel zur Funkenstrecke ein Heizkondensator gelegt wird, der einen zusätzlichen, aperiodisch abnehmenden Heizstrom liefert und so den Gesamtstrom in der Funkenstrecke weder seine Richtung ändern, noch überhaupt zu Null werden läßt, wenigstens solange der Schwingungsvorgang noch nicht abgeklungen ist.

Alle diese Erscheinungen legen es nahe, sich den Verlauf der Funkenspannung selbst etwas näher anzusehen. Die Unstetigkeiten an der Spulenspannung müssen an der Funkenspannung noch deutlicher hervortreten.

Nach den Oszillogrammen und der danach entworfenen Kurve (Fig. 1c) setzt sich der erste Durchbruch der Funkenstrecke in gewohnter kurzer Zeit bis zu sehr niedrigen Funkenspannungen fort. Die stromstarke Halbperiode beginnt. Wir bekommen Funkenspannungen von etwa 100 Volt bei zugeordneten Anfangsstromstärken von etwa 0,5–1 Amp. In dem Maße, wie die Stromstärke zunimmt, fällt die Funkenspannung meßbar ab, um bei einem Strommaximum z. B. von 7 Amp. den Wert von etwa 45 Volt anzunehmen. Mit Wiederabnahme der Stromstärke steigt die Funkenspannung wieder allmählich an, bis gegen Ende der Halbperiode Spannungen von etwa 100 Volt gemessen werden. In genau der gleichen Weise verläuft die Funkenspannung während aller folgenden Stromhalbperioden. Wir haben hier also in diesem Gebiet die gewohnte ausgesprochene Lichtbogencharakteristik der Funkenentladung.

Mitunter kommt es auch vor, daß der erste gezündete Durchbruch nicht sofort in den dauernden Lichtbogen übergeht, sondern daß ein Rücksprung auf 350–450 Volt auftritt, aus dem heraus erst mit viel kleinerer Geschwindigkeit sich der Lichtbogen der Stromhalbperiode entwickelt. Diese Erscheinung tritt vorzugsweise bei stromschwachen Schwingungskreisen hervor.

Auch gegen Ende einer Lichtbogenentladung kann man in vielen Fällen noch vor dem stetigen Nullwerden des Stromes einen sprunghaft einsetzenden Übergang der Lichtbogenspannung in einen gleichpoligen höheren Wert von etwa 195 bis 350 Volt bemerken. Diese Erscheinung kommt regelmäßig in den späteren Stromperioden des Schwingungsvorganges, wenn die Stromstärke schon klein geworden ist. Die Ursache des Sprunges muß in einem plötzlichen Abreißen des Stromes und in einer damit in Zusammenhang stehenden Überspannung an der Spule zu suchen sein. Der Lichtbogen kippt in eine Glimmentladung um, oder er erlischt überhaupt aus ähnlichen Gründen wie eine Glimmentladung, die nach Rogowski und Güntherschulze[1]) unterhalb einer Mindeststromstärke keine Bestandsmöglichkeiten mehr hat.

Während der Stromwendung tritt der Spannungssprung weit über die Lichtbogenspannung hinaus auf. Wir haben hier somit die gleiche Beobachtung, wie sie bereits von Frühauf[2]) an Wanderwellenschwingungen gemacht wurde. Der Sprung setzt sich jedoch nicht bis zur Spannung des Kondensators fort. Vielmehr erfolgt schon bei einer Spannung von 425 Volt ein erneuter Durchbruch bis zur Lichtbogenspannung herab. Der Durchbruch setzt unmittelbar nach dem Erreichen dieser Grenzspannung ein, solange die Kondensatorspannung einen großen Überschuß aufweist; er kommt stark verzögert, wenn der Überschuß nur gering ist; er unterbleibt schließlich, wenn der Kondensator bis auf die Grenzspannung entladen ist, auch für den Fall, daß kurzzeitige Überspannungen auftreten, wie sie durch die Eigenschwingung der Spule bedingt sind. Der Kondensator kann also nicht unter diese Grenzspannung entladen werden.

Diese ausgezeichnete Grenzspannung in Höhe von 425 Volt ist somit eine Rückzündungs-Minimumspannung, da unter ihr keine Rückzündung in den Lichtbogen mehr erfolgen kann. Sie fällt zusammen mit den Rückzündungsspannungen, die unter anderen Bedingungen bei stark gedrosselter Funkenentladung ohne eigentliche Stromwendungen von Rogowski und Tamm[1]) zu etwa 350 Volt ermittelt worden sind.

Die Entladungsform scheint hierbei den Charakter einer Glimmentladung zu haben; denn es sprechen alle Anzeichen dafür, daß die Stromstärke im Gebiet der Rückzündungsminimumspannung zwar klein, aber doch noch meßbar und zunehmend ist. Der beste Beweis hierfür ist der Verlauf der Spulenspannung U_L (Fig. 1b) während dieser kritischen Zone. So bleibt z. B. nach einem beliebig herausgegriffenen Oszillogramm die Spulenspannung an der zweiten Kulminationsstelle in erster Annäherung konstant auf dem Wert von etwa 285 Volt. Mit der zugeordneten Selbstinduktion von $L = 8{,}35 \cdot 10^{-3}\,H$ ergibt sich somit aus der Beziehung $U_L = L\frac{di}{dt}$ eine Stromstärkezunahme von etwa $35 \cdot 10^3$ Amp/sec. Nach einer Dauer von 10^{-5} sec würde demnach die Stromstärke, wenn sie zu Beginn Null war, auf etwa 0,35 Amp angewachsen sein. Dies ist eine Zahl, bei der auch in früheren Arbeiten[2]) bereits Glimmentladungen nachgewiesen worden sind.

2. Die maßgebenden Faktoren der Stromwendeentladungsformen.

Wie wir im vorhergehenden Abschnitt gesehen haben, erfolgt die Stromwendung unter Überspannungserscheinungen, die durch eine Wende-Rückzündungsminimumspannung mit Glimmentladungscharakteristik und durch eine mehr oder weniger lange Dauer gekennzeichnet sind. Von weiterem Interesse ist nun die Kenntnis der Faktoren, die auf die Höhe der Wenderückzündungsspannung und auf deren Verlauf Einfluß haben.

Zunächst entsteht die Frage nach dem Einfluß der Kondensatorspannung U_c und der in unmittelbarem Zusammenhang hiermit stehenden Schlagweite der Funkenstrecke. Die vorstehend geschilderten Erscheinungen sind bei Aufnahmen mit einer Gleichspannung von 2000

1) A. Güntherschulze und H. Schnitger, Mindeststromstärke des normalen Kathodenfalles und der positiven Raumsäule, Zeitschr. f. Phys. **77**, 333, 1932; W. Rogowski, Hehlsches Gesetz und Wechselstromwiderstand einer Glimmentladung, Arch. El. **27**, 523, 1933.

2) G. Frühauf, Dämpfung von Wanderwellenschwingungen auf Freileitungen nach Aufnahmen mit dem Kathodenoszillographen, ETZ. **50**, 893, 1929, Abb. 6.

1) W. Rogowski und R. Tamm, Quecksilberlampe und Radium als Vorionisatoren. Ihr Einfluß auf den elektrischen Funken, Arch. El. **20**, 107, 1928.

2) H. Thoma und L. Heer, Die stromstarke Glimmentladung bei Atmosphärendruck, eine neue Entladungsform. Zeitschr. f. techn. Phys. **13**, 464, 1932; W. Krug, Stufenloser und stufenförmiger Durchschlag in Luft nach neuen Oszillogrammen, Zeitschr. f. techn. Phys. **13**, 377, 1932.

bis 5000 Volt bei 5 mm Kugeldurchmesser gewonnen worden. Die bereits erwähnten Aufnahmen von Frühauf[1]) hatten Ausgangsspannungen von 12000 Volt. Innerhalb dieses Bereiches sind keine wesentlich verändernden Einflüsse zu erkennen. Jedoch ist nicht ausgeschlossen, daß die Höhe der Wenderückzündungsspannung bei weiterer Vergrößerung der Schlagweite zunehmen könnte.

Weiter müssen wir uns nach dem Einfluß der Frequenz umsehen. Die vorliegenden Versuche des Verfassers erstrecken sich über Wellenlängen von 30 m ... 50000 m. Frühauf[1]) arbeitete bei etwa 3000 m Wanderwellenschwingung. Auch hier ist eine wesentliche Änderung weder in der Form noch in der Höhe der Rückzündespannung wahrzunehmen.

Schließlich bleibt noch eine Frage nach dem Einfluß der Wendezeit offen. Wir können nämlich beobachten, daß die Wenderückzündungsspannung ungefähr auf dem Wert von 425 Volt stehen bleibt, unabhängig davon, wie auch die Konstanten des Grundschwingungskreises geändert werden, sofern nur die Wendezeit selbst noch sehr kurz bleibt. Was geschieht aber, wenn wir künstlich diese Wendezeit vergrößern, d. h. die Spannung einer Funkenstrecke langsamer entstehen lassen, wenn wir also der Funkenstrecke Zeit zur Entionisierung geben? Bei sehr stark gedrosseltem und in seiner Richtung gleichbleibendem Funkenstrom fanden Rogowski und Tamm[2]) und Viehmann[3]) einen Anstieg der Rückzündungsspannung bei großer Entionisierungszeit. Für die Aufstellung eines gesetzmäßigen Zusammenhanges zwischen diesen Größen reichen die Ergebnisse jedoch nicht aus. Es wurde daher der Versuch unternommen, einen derartigen Zusammenhang in Schwingungskreisen mit Stromwendezonen festzustellen und genauer festzulegen.

Für dieses Untersuchungsgebiet mußte die Schaltung (Fig. 1) entsprechend abgeändert werden. Nach längerem Tasten erwies sich die Schaltung (Fig. 2) als zweckmäßig. An Stelle des Dämpfungswiderstandes R wurde im Hauptschwingungskreis in Reihe mit der Selbstinduktionsspule L ein Kondensator C_2 eingeschaltet. Dieser wurde durch einen Parallelwiderstand R_2 überbrückt. Das Ziel bestand darin, vom Kondensator C_1 aus den Kondensator C_2 über die Spule L in einem Schwingungsvorgang mit ausgeprägten Stromwendezonen etwa nach einer Kurve U_2 in Fig. 2a aufzuladen und schließlich den Funken nach erfolgter Ladung von C_2 abreißen zu lassen. Anschließend sollte dann C_2 über R_2 entladen werden, damit an der Funkenstrecke F nach Fig. 2b ein aperiodisch zunehmender Spannungsunterschied U_F mit wahlweise einstellbarer Geschwindigkeit entstehen, und somit als weitere Folge eine Entionisierungszeit t_{rz} und eine zugeordnete zunehmende Rückzündungsspannung U_{rz} auftreten konnte, sofern eine derartige Wirkung überhaupt möglich schien. Der Widerstand R_2 mußte natürlich so groß gewählt werden, daß er für sich keinen großen Entladungsstrom über die Funkenstrecke

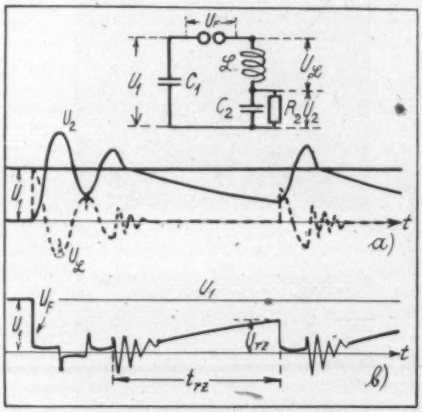

Fig. 2. Entladungserscheinungen einer Funkenstrecke in einem Schwingungskreis mit Wenderückzündungsspannungen, die von der Entionisierungszeit abhängig sind.

zuließ, so daß ein Abreißen des Funkens nach erfolgter Aufladung von C_2 mit Sicherheit erfolgen mußte. Ferner wurde das Verhältnis von C_1 zu C_2 sehr groß gewählt, um die Spannung U_1 während des Vorganges nicht wesentlich absinken zu lassen und um so den Ausgangswert angenähert zu erhalten.

Diese Schaltung eignete sich für die Untersuchung der Verhältnisse bei kleineren Ladestromstärken bis etwa 0,7 Amp herab und bei großen Entionisierungszeiten. Bei größeren Ladestromstärken (bis zu 100 Amp maximal) und kleinen Entionisierungszeiten war es vorteilhaft, die Spule L durch einen Ohmschen Widerstand R_1 von geringem Wert zu ersetzen, und diesen nur so groß zu wählen, daß die Aufladung von C_2 nur noch mit einer Stromwendezone erfolgte.

Auf diese Weise gelang es, nun nicht nur die bereits mit dem einfachen Thomsonkreis er-

1) Wie Fußnote 2, S. 78.
2) Wie Fußnote 1, S. 78.
3) H. Viehmann, Der Stoßdurchschlag der Luft nach Untersuchungen mit dem Kathodenoszillographen, Arch. El. **25**, 253, 1931.

haltenen Stromwendeerscheinungen zu wiederholen, sondern auch darüber hinaus, wie in Fig. 2b skizziert, einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der wahlweise regulierten Entionisierungszeit und der Wenderückzündungsspannung zu finden.

In anschaulicher Weise führen dies die folgenden Oszillogramme vor Augen. Oszillogramm Fig. 3a zeigt den Verlauf der Kondensatorspannung U_2, Fig. 3b die Spannung an der Spule U_L und Fig. 3c den Vorgang U_F an der Funkenstrecke F, sowie die Spannung U_1 des Kondensators C_1.

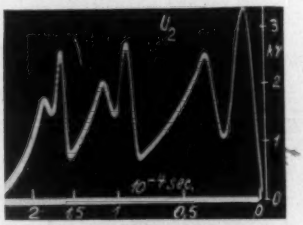

Fig. 3a.

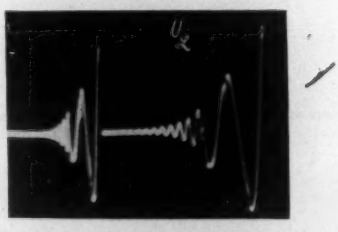

Fig. 3b.

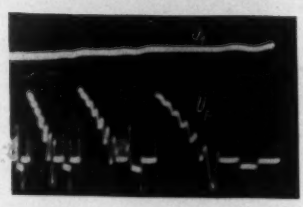

Fig. 3c.

Fig. 3. Originaloszillogramme zu Fig. 2: a) Spannung U_2 des Kondensators C_2; b) Spannung U_L der Drosselspule L; c) Spannung U_F der Funkenstrecke F und Spannung U_1 des Kondensators C_1.

Nach dem ersten Durchbruch der Funkenstrecke von der Spannung U_1 bis auf die Lichtbogenspannung erkennt man zunächst einen Rücksprung auf 350 Volt und dann erst einen langsameren Übergang in den stromstarken Lichtbogen. Es folgen drei Stromhalbperioden mit typischen Stromwendezonen und Wenderückzündungsspannungen in Höhe von 425 Volt, während welcher die Spulenspannung U_L und die Kondensatorspannung U_2 den erwarteten periodischen Verlauf haben. Bei der dritten Stromwendung ist der Schwingungsvorgang so weit abgeklungen, daß trotz der nun auftretenden Spannungsdifferenz, die ihre Ursache in der einsetzenden Eigenschwingung der Spule hat, gewöhnlich keine Zündung mehr auftritt; sollte sie sich dennoch zeigen, so dauert sie nur kurz, weil der Spannungsrückgang unmittelbar folgt.

Nach erloschenem Funken wird die Entladung von C_2 wirksam. Die Spannung an der Funkenstrecke steigt langsam an, und noch bevor die Spannung U_1 des Kondensators C_1 erreicht ist (im vorliegenden Fall bei etwa 60 Proz.), kommt die Rückzündung mit dem typisch raschen Funkenzusammenbruch[1]). Der Endzustand ist wieder die Glimmspannung von 425 Volt. Dabei muß angenommen werden, daß dieser Zustand nicht sofort erreicht wird, sondern erst nach einem Rücksprung.

Die Vorgänge wiederholen sich nun periodisch; es kommt zu den schönsten Kippschwingungen. Es stellen sich auch mitunter während einer Stromhalbperiode, wenn diese bereits stromschwach geworden ist, mehrere Partialentladungen[2]) ein, indem ein ständiges Hin- und Herkippen zwischen Glimmspannung und Lichtbogenspannung erfolgt. Auch treten mit besonderer Klarheit die Spannungsrücksprünge am Ende einer Stromhalbperiode zutage.

Die Rückzündungen erfolgen verhältnismäßig regelmäßig innerhalb eines Schaltvorganges bei den gleichen Wenderückzündungsspannungen und Entionisierungszeiten. Es kommt natürlich auch vor, daß an einzelnen Stellen die Entionisierungszeit größer ist; dann ist aber auch die Rückzündespannung größer. Diese Sonderfälle bleiben jedoch in der Minderzahl.

Den Oszillogrammtyp eines Schwingungskreises, in dem die Spule durch einen Ohmschen Widerstand ersetzt ist, zeigt Fig. 4. Die Erscheinungen sind im wesentlichen dieselben wie bei

1) W. Krug, Neuere Aufnahmen von Funkendurchbrüchen mit dem Kathodenstrahloszillographen, Zeitschr. f. techn. Phys. **11**, 153, 1930; L. Binder, Großkathodenoszillograph für 200 kV Ablenkungsspannung, ETZ. **52**, 735, 1931; W. Förster, Das Verhalten von Kugelfunkenstrecken bei Stoßspannungen (10–100 kV) nach Aufnahmen mit dem Kathodenstrahloszillographen. Doktor-Dissertation, Dresden 1933.

2) F. Kirchstein, Über Kippvorgänge bei Funkenentladungen, Arch. El. **21**, 473, 1929.

dem Schwingungskreis mit Spule. Der Funkendurchbruch dagegen zeichnet sich sowohl bei der ersten Zündung, wie auch bei den Rückzündungen nur noch durch den typisch raschen elek-

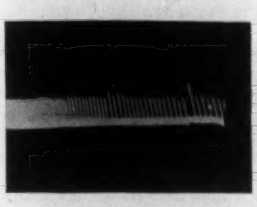

Fig. 4. Spannung U_F der Funkenstrecke F in einem Schwingungskreis nach Fig. 2, bei dem die Drosselspule durch einen kleinen Ohmschen Widerstand ersetzt ist.

trischen und raumladungsbeschwerten Durchschlag mit stetigem Übergang in die Lichtbogenspannung aus. Der Rücksprung auf die Glimmspannung unterbleibt, denn der Strom kann sich rasch entwickeln, da die Drosselung durch die Selbstinduktion fortfällt.

3. Die Abhängigkeit der Wenderückzündungsspannung von der Entionisierungszeit.

Die Auswertung der Versuche führt zu gesetzmäßigen Zusammenhängen zwischen der Wenderückzündungsspannung U_{rz} und der Entionisierungszeit t_{rz} nach den Kurven Fig. 5 und 6.

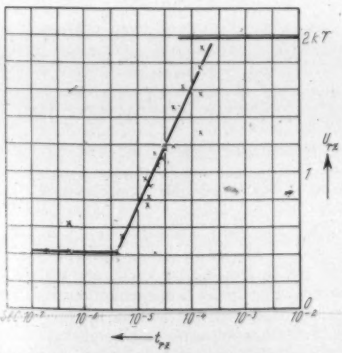

Fig. 5. Abhängigkeit der Wenderückzündungsspannung U_{rz} von der Entionisierungszeit t_{rz}; $U_1 = 1950$ Volt.

Fig. 5 bezieht sich auf eine Anfangsspannung von $U_1 = 1950$ Volt; die statische Durchbruchsspannung der Funkenstrecke betrug dabei 1980 Volt. Es fällt sofort auf, wie die Wenderückzündungsspannung bei Verzögerungszeiten von $4 \cdot 10^{-6}$ sec abwärts konstant auf 425 Volt bleibt und von $4 \cdot 10^{-6}$ sec aufwärts einen stetigen, nahezu geradlinigen Anstieg bis an die Ausgangsspannung heran aufweist. Der Übergang erfolgt mit einem ziemlich scharfen Knick. Dies war natürlich zunächst überraschend, denn man war eher auf einen allmählichen Verlauf gefaßt; die Oszillogramme, die zwecks Eingrenzung des Knickpunktes aufgenommen wurden, lassen aber hierin keinen Zweifel mehr zu. Bei Entionisierungszeiten, die größer sind als $3 \ldots 4 \cdot 10^{-4}$ sec, tritt keine Rückzündung mehr auf; sie darf auch nicht erfolgen, da die zu dieser Zeit schon erreichte Ausgangsspannung an sich nicht genügt, um die Funkenstrecke zum Durchbruch kommen zu lassen.

Die Fig. 6 gibt den Zusammenhang für eine Ausgangsspannung von 4500 Volt bei einer statischen Durchbruchspannung der Funkenstrecke von etwa 4600 Volt wieder. Der Verlauf ist ähnlich der Kurve für kleine Ausgangsspannung. Der Knick liegt bei etwa 10^{-5} sec. Der Anstieg ist aber nur noch am Anfang geradlinig und biegt dann bald nach längeren Ionisierungszeiten hin ab. Von $2 \cdot 10^{-4}$ sec ab, also etwa zur gleichen Zeit wie bei kleineren Ausgangsspannungen und Schlagweiten, unterbleibt jede Rückzündung. Auffallend ist nun, daß bis zu dieser Zeit die Rückzündespannung nicht viel über 2000 Volt hinaus angestiegen ist. Noch höhere Rückzündespannungen konnten bisher nicht mehr ermittelt werden.

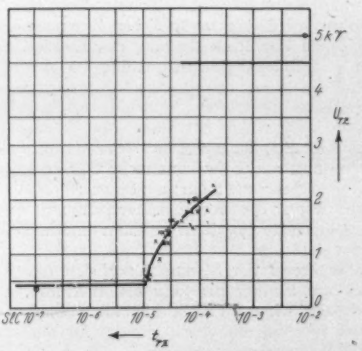

Fig. 6. Abhängigkeit der Wenderückzündungsspannung U_{rz} von der Entionisierungszeit t_{rz}; $U_1 = 4500$ Volt.

Es hat somit den Anschein, als ob unabhängig von der Schlagweite der Funkenstrecke eine allen zugeordnete Grenzrückzündspannung und Maximalentionisierungszeit angenommen werden könnte.

Zum Vergleich sind noch in Fig. 6 die aus den Arbeiten von Rogowski und Tamm[1]) und Viehmann[2]) entnommenen Versuchspunkte ⊙ eingetragen. Obwohl die Versuchsbedingungen dort andere sind, so ist doch die Übereinstimmung nicht schlecht. Daß bei Viehmann die letzte Rückzündespannung mit der Ausgangsspannung zusammenfällt, darf nicht überraschen, denn in diesem Fall ist ja die statische Durchbruchspannung der Funkenstrecke bereits erreicht. Besonders fällt auf, daß zwischen der Rückzündespannung von 2000 Volt und der statischen Zündspannung eine Lücke klafft; es ist daher ganz gut denkbar, daß es auch bei den Viehmannschen Versuchen, wenn man sie nach dieser Richtung hin fortsetzen würde, keine Zwischenwerte von Rückzündespannungen mehr gibt, und daß somit auch der Punkt von 2000 Volt mit großer Annäherung unserer angenommenen Grenzrückzündespannung zugerechnet werden dürfte.

Zusammenfassung.

Nimmt man den Spannungsverlauf einer Kugelfunkenstrecke bei Atmosphärendruck ohne besondere Ionisierung durch Radium- oder *Hg*-Lampen in einem Thomsonschen Schwingungskreis auf, so findet man innerhalb eines größeren Schlagweiten- und Frequenzbereiches während der Stromwendezonen zunächst die bereits von Frühauf bei Wanderwellenschwingungen beobachteten Spannungssprünge über die Lichtbogenspannung hinaus bestätigt. Die Rückzündespannung ergibt sich zu 425 Volt. Darüber hinaus wird ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der Restspannung des Kondensators im Augenblick der Stromwendung und der Rückzündespannung beobachtet. Bei großem Spannungsüberschuß setzt nämlich die Rückzündung rasch nach dem Erreichen des Wertes von 425 Volt ein; bei geringem Überschuß bleibt die Spannung an der Funkenstrecke vielfach längere Zeit (10^{-5} sec und mehr) auf dieser Höhe stehen, und wenn die Kondensatorspannung gleich diesem Werte geworden ist, dann unterbleibt die Rückzündung.

Während der Stromhalbperioden offenbart sich die Funkenspannung als Lichtbogen mit fallender Charakteristik mit Spannungen von etwa 100 Volt am Anfang und Ende und etwa 45 Volt im Strommaximum.

In stromschwachen Halbperioden wird auch noch vor dem stetigen Nullwerden des Stromes ein plötzliches Abreißen des Stromes mit einem Spannungssprung an der Funkenstrecke bemerkbar. Vermutlich ist ein Umkippen des Lichtbogens in die Glimmentladung oder ein Erlöschen bei einer Minimalstromstärke aus inneren Gründen vorhanden.

Die Unstetigkeiten der Funkenentladungen machen sich natürlich an der Spulenspannung bemerkbar; die Spule wird während dieser Zonen zur Eigenschwingung angeregt. Es darf daher nicht überraschen, wenn bei Wellenlängenmessungen eines Schwingungskreises mit Funkenstrecke mit einem in der Schwachstromtechnik üblichen Wellenmesser nicht immer eine eindeutige Wellenlänge ermittelt werden kann.

Die Versuche führen weiterhin zu der Erkenntnis eines gesetzmäßigen Zusammenhanges zwischen der Höhe der Rückzündungsspannung nach der Stromwendung und einer Entionisierungszeit, die durch einen mehr oder weniger langsamen Spannungsanstieg an der Funkenstrecke erzielbar ist. Auffallend ist, daß unterhalb etwa $10 \ldots 4 \cdot 10^{-6}$ sec die Wenderückzündespannung den konstanten Wert von etwa 425 Volt hat, und daß sie oberhalb dieser Zeit im scharfen Knick stetig ansteigt. Dabei hat es den Anschein, als ob unabhängig von der Schlagweite der Funkenstrecke und somit von der Ausgangsspannung eine allen zugeordnete Grenzrückzündespannung und eine maximale Entionisierungszeit von etwa $2 \ldots 4 \cdot 10^{-4}$ sec angenommen werden könnte.

Die Form des Durchbruches während der Rückzündungen entspricht dem bekannten elektrischen, raumladungsbeschwerten Durchschlag.

Die Versuchsausführungen reichen in ihren Anfängen auf Arbeiten des Verfassers bei Herrn Prof. Dr.-Ing. L. Binder im Institut für Starkstrom- und Hochspannungstechnik der Technischen Hochschule Dresden bis zum Jahre 1929 zurück. Sie konnten im Frühjahr dieses Jahres ihre Fortsetzung finden, nachdem durch Herrn Prof. Binder aus den Beständen seines Instituts durch Vermittlung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ein Kathodenstrahl-Oszillograph dem Elektrotechnischen Institut der Bergakademie in Freiberg i. Sa., Vorstand Prof. Dr. G. Brion, zur Verfügung gestellt worden war. Für dieses Entgegenkommen sei Herrn Prof. Dr.-Ing. Binder und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft herzlichst gedankt. Herrn Prof. Dr. Brion gebührt aufrichtiger Dank für die uneingeschränkte Überlassung der Hilfsmittel seines Institutes.

Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Bergakademie Freiberg i. Sa.

(Eingegangen 14. Oktober 1933.)

1) Wie Fußnote 1, S. 78.
2) Wie Fußnote 3, S. 79.

Beitrag zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit mit dem akustischen Interferometer.

Von E. Grossmann.

Einleitung und Problemstellung.

Setzt man einer Schallquelle, wie der Stirnfläche eines schwingenden Piezoquarzes oder der eines magnetostriktiv angeregten Stabes einen Reflektor gegenüber, so verursacht die Rückwirkung der reflektierten Schallwellen auf den Sender eine vom Reflektorabstand abhängige periodische Änderung des Stromes im Senderkreis. Es ist beobachtet worden, daß die Intervalle zwischen zwei Reflektorstellungen maximaler Rückwirkung nicht bei jeder Entfernung des Reflektors vom Sender genau gleich einer halben Wellenlänge sind. Zur genauen Bestimmung der Schallgeschwindigkeit, insbesondere bei Dispersionsmessungen, ist es wichtig, Kenntnis über diese Abweichungen der Intervalle zu haben. Nichtbeachtung der Änderung der Intervalle führt zu Fehlern bei der Schallgeschwindigkeitsbestimmung.

So meinte Pierce[1], der als erster Schallgeschwindigkeitsbestimmungen mit dem akustischen Interferometer ausführte, ein Maximum der Schallgeschwindigkeit der Luft im Frequenzbereich um 40 kHz festgestellt zu haben. Pielemeier[2] glaubte die Änderung der Intervalle als Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Intensität des Schalles deuten zu können. Reid[3], der die Messungen von Pierce wiederholte, stellte fest, daß das von Pierce gefundene Maximum der Schallgeschwindigkeit nicht reell sei, und daß eine Beziehung zwischen der Größe der Stirnfläche des Quarzes im Verhältnis zur Wellenlänge und der Änderung der Intervalle bestehe.

Diese Änderung der Intervalle, auf die auch Kneser[4] hinweist, ist nicht identisch mit den von Pielemeier[5] und Pan Tcheng Kao[6] beobachteten — als Satelliten bezeichneten — Unregelmäßigkeiten der Interferometerkurven. Diese sind voraussichtlich auf Nebenfrequenzen der verwendeten Quarze zurückzuführen[7].

1) G. W. Pierce, Proc. Amer. Acad. **60**, 273, 1925.
2) W. H. Pielemeier, Phys. Rev. **34**, 1184, 1929.
3) C. D. Reid, Phys. Rev. **35**, 814, 1930.
4) H. O. Kneser, Ann. d. Phys. **11**, 777, 1931, besonders S. 787.
5) W. H. Pielemeier, Phys. Rev. **38**, 1236, 1931.
6) Pan Tcheng Kao, Dissertation. Paris 1931.
7) Shogo Namba and Matsao Matsumura, Res. electrotechn. Lab. Tokyo Nr. 248 S. 7, 1929.

Neuerdings veröffentlichte Grabau[1] sehr sorgfältig mit Magnetostriktionsstäben durchgeführte Messungen der Schallgeschwindigkeit in Luft zwischen 20 und 70 kHz und der dabei beobachteten Änderungen der Intervalle der Interferometerkurven. Bei geringem Abstand von Sender und Reflektor sind die Intervalle größer als der Normalwert einer halben Wellenlänge. Mit wachsendem Reflektorabstand werden die Intervalle kleiner und nähern sich bei kleinen Reflektoren bald dem Grenzwert. Bei großen Reflektoren aber durchlaufen die Intervallkurven erst ein oder mehrere Minima, in denen die Intervalle meist kleiner werden als $\frac{\lambda}{2}$, bevor sie sich dem Grenzwert von oben her kommend nähern. Mit diesem Ergebnis stimmt im wesentlichen das von Versuchen überein, die der Verfasser mit Quarzstäben von rechteckigem Querschnitt durchgeführt hat. Diese Versuche hatten allerdings nur informatorischen Charakter und können nicht den Anspruch auf Genauigkeit erheben, wie die Messungen von Grabau. Ein Unterschied gegenüber Grabau besteht nur insofern, als der Übergang auf den Grenzwert der Intervalle stets asymptotisch verlief, wie sich das auch bei den Versuchen von Reid[2] ergeben hat. Grabau deutet die Änderung der Intervalle als Beugungserscheinung. Er stellt für den speziellen Fall einer Senderfläche, deren Radius $R_s < \lambda$ ist, und eines sehr kleinen Reflektors (wobei er die Beugung an diesem vernachlässigt), eine Näherungsformel für die Vergrößerung der Intervalle auf.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um die Ursache der Intervalländerung am akustischen Interferometer zu klären und eine Formel für ihre Größe abzuleiten.

Sender und Reflektor des Interferometers als Kolbenmembranen.

Eine Berechnung der Rückwirkung der Schallwellen auf den Sender durch vollkommene Integration dürfte kaum durchführbar sein. Die Wirkungsweise des akustischen Interferometers läßt sich aber überblicken, und eine Näherungsformel für die Größe der Intervalle läßt sich finden, wenn man die Flächen des Senders wie des Reflektors als Kolbenmembranen behandelt und die Beugung an diesen berücksichtigt. Im folgenden sollen die Schallfelder von Kolbenmembranen kurz betrachtet werden.

In Fig. 1 und 2 sind die Schallfelder zweier kreisförmiger Kolbenmembranen vom Radius

1) M. Grabau, Journ. Acoust. Soc. Amer. **5**, 1, 1933.
2) C. D. Reid, a. a. O.

$R = 0{,}80\,\lambda$ und $R = 1{,}75\,\lambda$ dargestellt. Die Figuren sind durch numerische Auswertung der von Backhaus[1]) entwickelten Lösung des Rayleighschen Ansatzes für das Geschwindigkeitspotential von Punkten im Schallfeld einer Kolbenmembran gewonnen. Es wurden 21 bzw. 38 Punkte berechnet. Die Punkte innerhalb einer Halbkugel vom Radius der Kolbenmembran um deren Mittelpunkt sind in der Lösung nicht mit einbegriffen, da die verwendete Reihenentwicklung in diesem Gebiet nicht konvergiert.

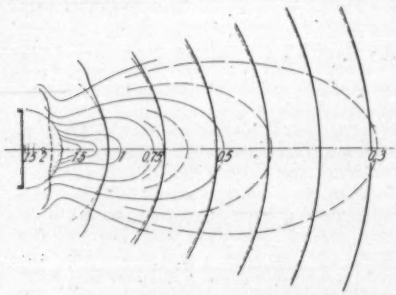

Fig. 1. Schallfeld einer Kolbenmembran vom Radius $R = 0{,}80\,\lambda$. Wellenflächen der Druckwelle und Flächen gleicher Druckamplitude.

Doch lassen sich wenigstens für die Punkte auf der Hauptnormalen der Kolbenmembran Geschwindigkeitspotential und Phasenvergrößerung, gegenüber der Membran berechnen[2]). Die stark ausgezogenen Linien der Fig. 1 und 2

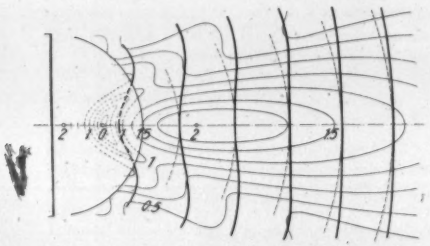

Fig. 2. Schallfeld einer Kolbenmembran vom Radius $R = 1{,}75\,\lambda$. Wellenflächen der Druckwelle und Flächen gleicher Druckamplitude.

stellen die Wellenflächen der Druckwelle dar, d. h. Flächen, deren Phasen sich um 2π voneinander unterscheiden. Die schwach gezogenen Linien bezeichnen Flächen gleicher Druckamplitude. Die in den Figuren angeschriebenen Zahlen geben das Verhältnis $\frac{P}{P_0}$ an, wobei $P_0 = c\,\varrho\,U$ ist, und U die Geschwindigkeitsamplitude der Kolbenmembran, c die Schallgeschwindigkeit und ϱ die Dichte der Luft bedeuten. Aus der Darstellung der beiden Schallfelder ist folgendes zu ersehen:

Die Richtwirkung auf die Schallausbreitung ist bei der relativ zur Wellenlänge größeren Membran stärker, womit verbunden ist, daß mehrere Nebenmaxima des Schallstrahles auftreten[1]), und auf der Hauptnormalen die Druckamplitude mit wachsender Entfernung von der Membran nicht mehr stetig abnimmt, sondern Maxima (von der Größe $P = 2P_0$) und Minima ($P = 0$) durchläuft, bevor sie sich in größerer Entfernung asymptotisch Null nähert[2]). In größerer Entfernung von der Membran lassen sich die Wellenflächen in der Umgebung der Hauptnormalen stets durch Kugelflächen um den Membranmittelpunkt (gestrichelt eingezeichnet) ersetzen. Bei Membranen, deren Radius $R \leqq \frac{\lambda}{2}$ ist, gilt diese Näherung auch noch bei sehr kleinen Entfernungen. Bei Membranen aber, deren $R > \frac{\lambda}{2}$ ist – bei denen auf der Hauptnormalen ein oder mehrere Maxima der Druckamplitude in Erscheinung treten –, bei denen die Druckamplitude, wenn man sich senkrecht von der Membran entfernt, nicht stetig abnimmt, sondern auch streckenweise zunimmt – bei denen also die Ableitung der Druckamplitude $\frac{\partial P}{\partial x}$ auch positiv wird – zeigen die Wellenflächen außer in großer Entfernung bedeutende Abweichungen von der Kugelgestalt. In den Gebieten positiver Ableitung der Druckamplitude sind die Wellenflächen weniger stark gekrümmt als die entsprechenden Kugelflächen, zum Teil sind sie sogar zur Membran zu konvex[3]).

Erklärung der Minima der Intervallkurven.

Aus dem eben beschriebenen Verhalten der Wellenflächen läßt sich das Vorhandensein von

1) H. Backhaus, Ann. d. Phys. **5**, 1, 1930.
2) H. Backhaus und F. Trendelenburg, Zeitschr. techn. Phys. **7**, 630, 1926.

1) H. Stenzel, Elektr. Nachr.-Techn. 4, 239, 1927.
2) H. Backhaus und F. Trendelenburg, Zeitschr. techn. Phys. **7**, 630, 1926.
3) Diese Eigenschaft der Wellenflächen ließe sich am Schallfeld einer Membran, deren $R > 1{,}75\,\lambda$ ist, noch besser demonstrieren als in Fig. 2. Die numerische Berechnung der Punkte eines solchen Schallfeldes würde aber sehr mühsam werden. Schon für den in Fig. 2 dargestellten Fall ließen sich nicht alle erforderlichen Funktionen tabelliert auffinden, so daß sie zum Teil erst durch Rekursionsformeln errechnet werden mußten.

Minima auf der Intervallkurve ableiten. Zuvor seien einige Worte über den Zusammenhang zwischen den Abständen der Wellenflächen in den Schallfeldern von Sender und Reflektor und der Größe der Intervalle eingeschoben.

Die Rückwirkung der Schallwellen auf den Sender ist maximal, wenn der Abstand r zwischen Sender und Empfänger so groß ist, daß an der Senderfläche die primäre (vom Sender ausgehende) und die reflektierte Druckwelle gleiche Phase[1]) haben[2]). Um von einer Stellung maximaler Rückwirkung zur nächsten zu gelangen, ist der Reflektor um das Intervall Δr zu verschieben. Dadurch vergrößert (verkleinert) sich der Weg r, der von der primären wie von der reflektierten Welle zu durchlaufen ist, um Δr. Ist der Abstand zwischen zwei Wellenflächen der primären Welle d_1 und der Abstand zwischen zwei Wellenflächen der reflektierten Welle d_2, so ändert sich die Phase der primären Welle am Reflektor, da sie einen um Δr längeren (kürzeren) Weg zu durchlaufen hat, um $x_1 = \Delta r \frac{2\pi}{d_1}$, und entsprechend die Phase der reflektierten Welle am Sender um $x_2 = \Delta r \frac{2\pi}{d_2}$. Da nach Verschiebung des Reflektors um das Intervall Δr die Phase der auf den Sender zurückkommenden Welle sich um 2π geändert haben soll, muß sein

$$x_1 + x_2 = \Delta r \left(\frac{2\pi}{d_1} + \frac{2\pi}{d_2} \right) = 2\pi$$

somit

$$\Delta r = \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2}$$

und da d_1 und d_2 nicht stark voneinander verschieden sind, wird das Intervall

$$\Delta r = \frac{d_1 + d_2}{4} \qquad (1)$$

d. h. weicht der Abstand d zweier Wellenflächen der primären oder der reflektierten Welle um δ von λ ab, so weicht das Intervall Δr um $\frac{\delta}{4}$ vom Normalwert $\frac{\lambda}{2}$ ab[1]).

Die Abstände d der einzelnen Wellenflächen voneinander sind auf der Mittelnormalen gemessen stets größer als λ [s. weiter unten Formel (2)]. Die Wirkung der reflektierten Welle auf den Sender wird aber nicht allein durch die Phase der Punkte auf der Mittelnormalen bestimmt, sondern hängt ab vom Mittelwert der Phase, genommen über den Teil der Wellenfläche der reflektierten Welle, der auf den Sender auftrifft. Betrachtet man die in Fig. 2 dargestellte Membran als Reflektor, so ist zu ersehen, daß der Abstand zweier Wellenflächen, gemittelt über die Fläche eines kleineren Senders (etwa vom Radius $R_s = \frac{\lambda}{2}$ oder λ) im Gebiet um das Minimum der Druckamplitude auf der Mittelnormalen wesentlich kleiner wird als der Abstand der Wellenflächen, gemessen auf der Mittelnormalen. (Es ist leider auf der Fig. 2 nicht zu ersehen, daß die Wellenflächen in nächster Nähe der Membran wieder positiv gekrümmt sind; doch folgt das aus dem oben beschriebenen Zusammenhang zwischen der Ableitung der Druckamplitude und der Krümmung der Wellenflächen.)

Nach dem eben Gesagten ist zu erwarten, daß bei nicht sehr großem Sender ($R_s \leqq \lambda$) und größerem Reflektor in der Intervallkurve so viel Minima auftreten, wie Minima der Druckamplitude der reflektierten Welle auf der Hauptnormalen vorhanden sind. Die Anzahl der Minima der Druckamplitude ist $m = \frac{R_r}{\lambda}$, das Minimum, das bei ganzzahligem m an der Membran selbst liegt, mitgerechnet. Ihre Lage auf der Hauptachse ist

$$r = \frac{R_r^2 - \mu^2 \lambda^2}{2\mu\lambda},$$

wobei $\mu = 1, 2, 3, \ldots m$ ist.

Die Kurven von Grabau, der mit runden Reflektoren verschiedener Größe arbeitete, zeigen in der Tat Minima in der errechneten Anzahl, jedoch ist ihre Lage durchweg zu größeren Werten von r verschoben.

1) Bei den folgenden Betrachtungen wird unter Phase immer die Phasenverschiebung gegenüber einem Bezugspunkt (meist der Sendermembran) verstanden. Es wird das Momentanbild des Schallfeldes zu immer derselben Zeit $t = \text{const.}$ benutzt. Alle Größen sind „zeitfrei".

2) Genau genommen ist zu setzen: Die Rückwirkung ist maximal, wenn die Verschiebung der Teilchen senkrecht zur Membran, die von der primären Welle hervorgerufen wird und die, die von der reflektierten Welle bedingt ist, einander entgegengesetzt sind. Zur Durchführung der Betrachtung müßte das Feld der Teilchenverschiebung senkrecht zur Membran oder der Geschwindigkeit $-\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ nach Amplitude und Phase berechnet werden, was noch nicht durchgeführt worden ist. Die Berechnung der Geschwindigkeit auf der Hauptnormalen aber zeigt, daß der Verlauf von Geschwindigkeits-Amplitude und -Phase denen des Druckes in größerer Entfernung von der Membran vollkommen gleichen und bei geringer Entfernung auch angenähert entsprechen. Die Maxima der Geschwindigkeitsamplitude sind gegenüber den Maxima der Druckamplitude zu etwas größeren Abständen von der Membrane verschoben.

1) Mehrfache Reflexion ändert an der Betrachtung nichts, da die mehrfach reflektierten Wellen derselben Beugung unterworfen sind wie die primäre und die nur einfach reflektierte Welle.

Ableitung einer Formel für die Intervallgröße und Vergleich mit gemessenen Werten.

Aus Fig. 1 und 2 ist zu ersehen, daß es gerechtfertigt ist, in größerer Entfernung vom Sender den Reflektor als gleichmäßig beschallt anzusehen und ihn selbst wie eine Kolbenmembran wirkend zu behandeln, und zu rechnen, als ob vom Sender wie vom Reflektor Kugelwellen ausgingen.

Für die Phase der Punkte auf der Hauptnormalen findet man als Lösung [1]) des Rayleighschen Ansatzes:

$$\psi = \frac{\pi}{\lambda}\left(\sqrt{r^2 + R^2} + r\right),$$

wobei R den Radius des Senders bzw. des Reflektors und $r \simeq n\lambda$ die Entfernung des Aufpunktes vom Membranmittelpunkt sind. Danach ist der Abstand zwischen der $n$ten und der $n+1$ten Wellenfläche auf der Mittelnormalen

$$d = \lambda + \frac{R^2}{4n(n+1)\lambda}. \qquad (2)$$

Um die Rückwirkung auf den Sender zu erfassen, hat man die Phase der reflektierten Welle über die Fläche des Senders zu mitteln. Ist die Entfernung zwischen Sender und Reflektor $r \simeq n\lambda$, so muß man, damit die Phase der vom Reflektor ausgehend gedachten Welle am Sender um 2π zu- oder abnimmt, die Entfernung r um

$$d' = d + \frac{R_s^2}{4n(n+1)\lambda} \qquad (3)$$

verändern. Das zweite Glied der rechten Seite von (3) ist der Ausdruck für die Änderung der Krümmung der auf den Sender auftreffenden

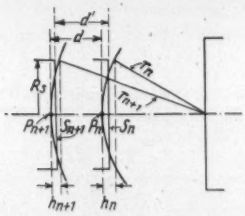

Fig. 3.

Kugelwellen. Es kommt folgendermaßen zustande: Die mittlere Phasenverschiebung der Punkte auf der Senderfläche S gegenüber der Phase des Punktes P der Kugelwelle – vgl. Fig. 3 – ist $\frac{h}{2}$, wobei für h als Höhe einer Kugelkalotte unter Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung zu setzen ist $h = \frac{R_s^2}{2r_n} \simeq \frac{R_s^2}{2n\lambda}$.

Somit wird $\frac{1}{2}(h_n - h_{n+1}) = \frac{R_s^2}{4n(n+1)\lambda}$.

Auch die vom Sender ausgehende Welle wird als Kugelwelle behandelt. Doch ist es nicht erforderlich, die Phase der Welle über die Fläche des Reflektors zu mitteln. Zwar bleibt die am Reflektor ankommende primäre Welle am Rand gegenüber der Mitte zurück. Es kann aber, solange die Krümmung der primären Welle nicht groß ist, angenommen werden, daß die vom Reflektor ausgehende Welle den Rand des Reflektors entsprechend später verläßt als die Mitte, d. h. daß sich das Schallfeld der reflektierten Welle gegenüber dem von einer ebenen Membran abgestrahlten nicht anders unterscheidet, als daß die Wellen am Rand etwas zurückliegen. Der Krümmung der vom Reflektor ausgehenden Welle überlagert sich noch die Krümmung der Primärwelle, was sich auf den Abstand zweier Wellenflächen am Sender als eine weitere Vergrößerung auf d'' auswirkt.

$$d'' = d' + \frac{R_s^2}{8n(n+1)\lambda}. \qquad (4)$$

Nach (2) ist der Abstand zweier Wellenflächen der Primärwelle auf der Mittelnormalen am Reflektor

$$d_1 = \lambda + \frac{R_s^2}{4n(n+1)\lambda}. \qquad (5)$$

Nach (2), (3) und (4) ist der Abstand zweier Wellenflächen der reflektierten Welle gemittelt über die Fläche des Senders

$$d_2'' = \lambda + \frac{R_r^2}{4n(n+1)\lambda} + \frac{3R_s^2}{8n(n+1)\lambda}. \qquad (6)$$

Nach (1), (5) und (6) folgt für die Größe des Intervalles in Abhängigkeit vom Abstand $r \simeq n\lambda$ zwischen Sender und Reflektor

$$\Delta r = \frac{\lambda}{2}\left[1 + \frac{2\frac{R_r^2}{\lambda^2} + 5\frac{R_s^2}{\lambda^2}}{16n(n+1)}\right]. \qquad (7)$$

Zum Vergleich mit dieser Näherungsformel eignen sich die Meßergebnisse von Grabau besser als die des Verfassers. Einerseits, weil die von Grabau im Cruft-Laboratorium der Harvard-Universität ausgeführten Messungen einen größeren Anspruch auf Genauigkeit machen

1) H. Backhaus und F. Trendelenburg, a. a. O.

können; andererseits, weil Grabau mit kreisförmigen Sendern und Reflektoren gearbeitet hat, während der Verfasser rechteckige Quarzstäbe benutzte. In Fig. 4 sind drei aus der Fig. 4 der Arbeit von Grabau entnommene Intervallkurven wiedergegeben. Sie sind aufgenommen bei einer Wellenlänge $\lambda = 12$ mm mit einem Sender

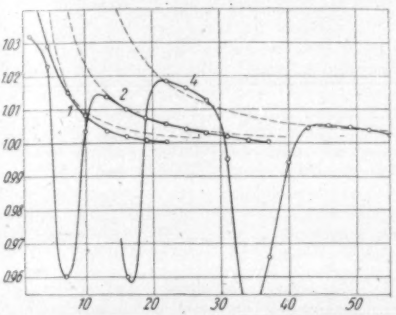

Fig. 4. Die relative Größe der Intervalle aufgetragen als Funktion ihrer Nummer vom Sender ab gezählt. Ausgezogen die Messungen von Grabau, gestrichelt die nach Formel (7) errechneten Werte. Radius des Senders $R_s = 0{,}66\,\lambda$. Bei Kurve 1 ist der Radius des Reflektors $R_r = 1{,}06\,\lambda$; Kurve 2, $R_r = 2{,}12\,\lambda$; Kurve 4, $R_r = 4{,}24\,\lambda$.

vom Durchmesser $^5/_8$ inch ($R_s = 0{,}66\,\lambda$) und Reflektoren vom Durchmesser 1, 2 und 4 inches. Dazu sind die durch Einsetzen der entsprechenden Werte von $\frac{R_s}{\lambda}$ und $\frac{R_r}{\lambda}$ in Formel (7) gewonnenen Kurven gezeichnet. Sieht man davon ab, daß — wie schon eingangs gesagt — sich die Grabauschen Kurven dem Normalwert nicht stets asymptotisch nähern, so zeigen die errechneten Kurven eine für eine Näherungsformel brauchbare Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die Formel entspricht bis zu um so kleineren Reflektorabständen (Intervallnummern) dem gemessenen Verlauf, je kleiner die Reflektorfläche im Verhältnis zur Wellenlänge ist.

Doch lassen sich durch Einsetzen der entsprechenden Werte von $\frac{R}{\lambda}$ in Formel (7) die in Fig. 5 und 6 der Grabauschen Arbeit gezeigten Kurven, die nach dessen Näherungsrechnung gewonnen sind, nicht darstellen[1]).

[1]) Bei der Berechnung des Intervalls dürfte Grabau ein Fehler unterlaufen sein. Die Lage der Maxima des Geschwindigkeitspotentials auf der Hauptnormalen ist nicht

$$r = \frac{4m^2\pi^2 - k^2R^2}{4m\pi k},$$

sondern

$$r = \frac{16m^2\pi^2 - k^2R^2}{8m\pi k} = m\lambda - \frac{R^2}{4m\lambda},$$

wobei $m = 1, 2, 3, \ldots$ ist. Daß die Kurven dennoch so gut mit den Meßergebnissen übereinstimmen, kommt daher, daß Grabau nicht über die gekrümmten Wellenflächen gemittelt hat und die Beugung am Reflektor ganz vernachlässigt.

Zusammenfassung.

Beim Arbeiten mit dem akustischen Interferometer ist wiederholt festgestellt worden, daß die Intervalle der Reflektorstellungen maximaler Rückwirkung auf den Sender nicht stets genau gleich einer halben Wellenlänge sind, sondern Abweichungen, die vom Abstand zwischen Sender und Reflektor abhängen, aufweisen. Vernachlässigung dieser Abweichungen bei der Bestimmung der Schallgeschwindigkeit führt zu Fehlern. Die beobachteten Änderungen hat Grabau als Beugungserscheinung gedeutet. Doch konnte er nur für einen speziellen Fall eine Näherungslösung für den Verlauf der Intervallkurve angeben.

In der vorliegenden Arbeit wird aus der Gestalt von Schallfeldern kreisförmiger Kolbenmembranen, deren Radien von der Größenordnung der Wellenlänge sind, eine Näherungsformel für die Größe der Intervalle in Abhängigkeit vom Abstand von Sender und Reflektor (von der Nummer der Intervalle) abgeleitet.

Die Formel ist geeignet, bei vorgegebener Größe des Senders, des Reflektors und der Wellenlänge zu errechnen, wie groß man den Abstand zwischen Sender und Reflektor wählen muß, damit die gemessenen Intervalle mit der erforderlichen Genauigkeit einer halben Welle gleichen, bzw. abzuschätzen, wie groß der Fehler ist, der entsteht, wenn man einen kleineren Abstand wählt.

Ist der Radius des Senders oder des Reflektors größer als eine halbe Wellenlänge, so werden die Verhältnisse bei nur geringem Abstand von Sender und Reflektor unübersichtlich. Es treten dann Minima in den gemessenen Kurven auf, für die die entwickelte Formel sich nicht anwenden läßt. Es wird jedoch aus der Betrachtung der Schallfelder von Kolbenmembranen eine Erklärung für das Zustandekommen von Minima in der Intervallkurve bei geringem Abstand von Sender und Reflektor abgeleitet.

Durch die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den errechneten Werten kann als gesichert angesehen werden, daß die Abweichung der Intervalle vom Werte einer halben Wellenlänge nur auf Beugung am Sender und Reflektor zurückzuführen ist.

Anhang.

Zur Berechnung der Fig. 2 war es notwendig, einen Teil der Besselfunktionen n-halbter Ordnung für die Argumente 25, 30 und 40 durch Rekursionsformel zu bestimmen. Da diese Werte bisher nicht veröffentlicht sind, ist es vielleicht von Interesse, sie hier wiederzugeben:

x	$J_{+\frac{15}{2}}(x)$	$J_{+\frac{17}{2}}(x)$	$J_{+\frac{19}{2}}(x)$	$J_{+\frac{21}{2}}(x)$	$J_{+\frac{23}{2}}(x)$	$J_{+\frac{25}{2}}(x)$
25	+0,08897	+0,15938	+0,01941	−0,14463	−0,14090	+0,01500
30	+0,13142	−0,03078	−0,14886	−0,06350	+0,10442	+0,14355
40	−0,12606	−0,00796	+0,12268	+0,06623	−0,08790	−0,11678

x	$J_{-\frac{15}{2}}(x)$	$J_{-\frac{17}{2}}(x)$	$J_{-\frac{19}{2}}(x)$	$J_{-\frac{21}{2}}(x)$	$J_{-\frac{23}{2}}(x)$	$J_{-\frac{25}{2}}(x)$
25	+0,13700	+0,04079	−0,16474	+0,08451	+0,09375	−0,17076
30	−0,06812	+0,14551	−0,01433	−0,13643	+0,10984	+0,05223
40	+0,01762	−0,12737	+0,03651	+0,11002	−0,09427	−0,05582

Jena, den 28. November 1933. (Eingegangen 1. Dezember 1933.)

Eine bemerkenswerte Blitzaufnahme.

Von B. Walter.

Im Jahre 1911 erhielt ich von einem Bekannten eine Ansichtspostkarte mit der Blitzphotographie, die in der Fig. 1 in ihrer ganzen Ausdehnung in natürlicher Größe und in der Fig. 2 zu ihrem wichtigsten Teil in etwa dreifacher Vergrößerung des Originals wiedergegeben

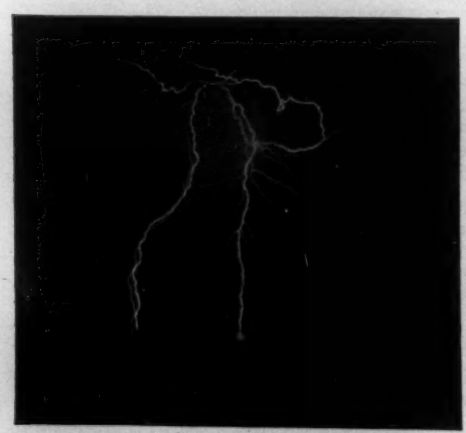

Fig. 1.

ist. Bei flüchtigem Anblick des Bildes scheint es sich darin um vier selbständige Blitze zu handeln, die sämtlich von nahezu der gleichen Stelle der Gewitterwolke ausgingen, und von denen drei nach drei verschiedenen Stellen der Erdoberfläche gegangen sind, während der vierte einen Wolkenblitz darstellt.

Bei genauerer Besichtigung des Bildes bemerkt man jedoch zunächst die interessante Tatsache, daß die beiden links im Bilde verlaufenden, anscheinend selbständigen Erdblitze ihrer ganzen Länge nach einander entsprechende Krümmungen ihrer Bahnlinien zeigen; und zwar bildet die Verbindungslinie ihrer einander entsprechenden Punkte mit dem Horizont überall denselben Winkel von etwa 60°, und es ist ferner auch der Abstand zweier solcher Punkte im Bilde überall der gleiche, im Original nämlich — im Mittel mehrerer, an verschiedenen Stellen ihrer Bahnlinien angestellter Messungen — gleich 1,609 mm.

Es handelt sich also hier nicht um zwei getrennt voneinander verlaufende Erdblitze, sondern vielmehr um zwei in derselben Bahnlinie niedergegangene Teilentladungen eines und desselben Blitzschlags.

Aus der starken Neigung der Verbindungslinie entsprechender Punkte dieser beiden Teilentladungen gegen den Horizont ergibt sich ferner, daß es sich hier nicht um eine Verschiebung der ganzen Bahnlinie dieses Blitzes durch den Wind gehandelt haben kann, sondern diese Verschiebung kann hier wohl nur so erklärt werden, daß der photographische Apparat in dem fraglichen Augenblick einen kleinen, wahrscheinlich unbeabsichtigten Stoß in der genannten Richtung bekommen hat.

In der Aufnahme sind ferner neben der stärksten Teilentladung ihres Wolkenblitzes deutlich zwei weitere schwächere Teilentladungen derselben zu erkennen, von denen die eine dicht oberhalb seiner stärksten Teilentladung, aber noch deutlich getrennt von ihr verläuft, während die andere sich hier in etwa dem vierfachen Abstände unterhalb jener Teilentladung dahinzieht.

Von besonderer Wichtigkeit ist nun hierbei, daß auch bei diesen drei Teilentladungen die Verbindungslinie entsprechender Punkte – ebenso wie bei den beiden Teilentladungen des oben zuerst betrachteten linken Erdblitzes – einen Winkel von etwa 60° mit dem Horizont bildet; und vor allem, daß auch der Abstand entsprechender Punkte der obersten und untersten Teilentladung des Wolkenblitzes – bis auf die Grenze der Meßfehler – die gleiche Größe besitzt wie bei den beiden Teilentladungen jenes Erdblitzes. Im Mittel von vier im Original an verschiedenen Stellen jener Teilentladungen des Wolkenblitzes gemachten Messungen ergab sich nämlich dieser Abstand zu 1,599 mm – gegenüber 1,609 mm beim Erdblitz.

Schon aus diesen Tatsachen kann man nun mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß die beiden fraglichen Teilentladungen des Wolkenblitzes nicht bloß bei derselben ruckartigen Bewegung der Kamera stattfanden, wie die beiden Teilentladungen des linken Erdblitzes, sondern daß die Einzelentladungen dieser beiden Gruppen von Teilentladungen auch sogar bzw. in den gleichen beiden Augenblicken auftraten.

Sehen wir uns weiter nach einem Kriterium um, aus welchem sich die zeitliche Aufeinanderfolge dieser verschiedenen Teilentladungen entnehmen läßt, so findet sich ein solches bei dem Wolkenblitz der Aufnahme. Seine im Bilde zuoberst verlaufende Teilentladung überschneidet nämlich an der Stelle, wo seine Hauptentladung fast rechtwinklig nach oben hin abbiegt, diese und sendet eben rechts von dieser Stelle einen sehr schwachen, im Original noch eben erkennbaren Seitenzweig nach oben hin aus, der hier auf der rechten Seite der Hauptentladung parallel mit ihr nach oben verläuft und sich allmählich ganz verliert.

Hieraus folgt mit Sicherheit, daß es sich bei dieser obersten Teilentladung unseres Wolkenblitzes um eine „Vorentladung" desselben – in der von mir früher[1]) eingeführten Bedeutung dieses Wortes – handelt, und daß also die ruckartige Bewegung der Kamera eine derartige war, daß der Verlauf der Zeit bei den Teilentladungen des Wolkenblitzes der Aufnahme von oben nach unten geht. Wenn demnach unsere obige Annahme bezüglich der Gleichzeitigkeit der beiden Teilentladungen des linken Erdblitzes und der ersten und letzten Teilentladung des Wolkenblitzes richtig ist, so folgt daraus, daß von den beiden Teilentladungen jenes Erdblitzes diejenige die zeitlich erste gewesen sein muß, in welcher von den einander entsprechenden Punkten beider der zu ihr gehörige Punkt stets oberhalb des andern liegt. Dies ist nun aber, wie man sieht, bei der stärkeren dieser beiden Teilentladungen der Fall; und hiermit steht nun auch in Einklang, daß die beiden Seitenäste, welche man am oberen Ende dieses Blitzes als von ihm ausgehend bemerkt, sich beide deutlich bis an diese stärkere Teilentladung heran verfolgen lassen. Nach der von mir a. a. O. nachgewiesenen Entstehungsweise der Blitzbahn hängt nämlich das Auftreten derartiger Seitenäste auf das innigste mit der Ausbildung dieser Bahnlinie zusammen, und sie sind daher auch bei einem Blitze, der aus mehreren Teilentladungen besteht, in der Regel nur an der zeitlich zuerst aufgetretenen zu beobachten.

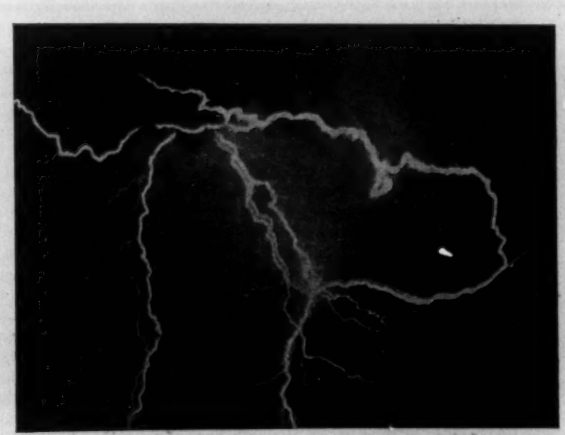

Fig. 2.

1) Siehe B. Walter, Ann. d. Phys. **10**, 393, 1903 und ausführlicher: Derselbe, Jahrb. d. Hamb. Wiss. Anstalten **20**, 1903.

Hiernach haben wir also anzunehmen, daß die stärkste der beiden Teilentladungen des linken Erdblitzes gleichzeitig mit der obersten Teilentladung des Wolkenblitzes, die nach dem obigen eine Vorentladung dieses Blitzes darstellt, auftrat — gleichzeitig natürlich nur so weit, wie hier die durch die ruckartige Bewegung der Kamera bewirkte zeitliche Analyse der Erscheinungen reicht.

Folgen wir dann aber der Bahnlinie jener Vorentladung von ihrem mehrfach erwähnten horizontalen Bahnteil aus im Bilde nach links hin bis zu ihrer Ursprungsstelle in der Gewitterwolke — dort, wo wir hierbei den starken rechten Erdblitz überqueren müssen, ist unsere Teilentladung wegen der starken Überbelichtung des Bildes allerdings nur noch eben zu erkennen —, so finden wir, daß sie zunächst ein ziemliches Stück mit der Bahnlinie des obersten Seitenastes des rechten Erdblitzes und schließlich auch noch ein kleines Stück mit der Bahnlinie dieses Blitzes selbst zusammenfällt, so daß unsere Vorentladung eigentlich nichts anderes darstellt als den zweiten Ast einer weiteren Verzweigung jenes obersten Astes dieses Erdblitzes.

Daraus folgt dann aber, daß auch dieser rechte Erdblitz, soweit unsere Analyse reicht, gleichzeitig mit unserer Vorentladung des Wolkenblitzes und also nach obigem auch gleichzeitig mit der stärkeren Teilentladung des linken Erdblitzes aufgetreten ist, so daß sich also die Gewitterwolke hier gleich zu Beginn der ganzen Erscheinung gleichzeitig nach drei verschiedenen Seiten hin in sehr kräftigen Schlägen entladen hat.

Die Hauptentladung des Wolkenblitzes allerdings trat erst etwas später auf; denn ihre Bahnlinie ist ja gegenüber derjenigen ihrer Vorentladung um ein deutliches Stück nach unten zu verschoben. Der Zeitunterschied zwischen beiden dürfte einige Hundertstel Sekunden betragen haben.

Bemerkenswert ist hier ferner, daß zur Zeit der Hauptentladung des Wolkenblitzes in den doch bereits fertigen Bahnlinien der beiden Erdblitze keine Entladung stattfand, daß aber doch in einem verhältnismäßig viel späteren Augenblick gleichzeitig noch je eine kurze Schlußentladung in den Bahnlinien des Wolkenblitzes und des linken, nicht aber in der des rechten Erdblitzes erfolgte.

Dabei ist der Unterschied der beiden Erdblitze in diesem Falle von ganz besonderem Interesse. Derselbe hängt nämlich wahrscheinlich damit zusammen, daß der rechte Erdblitz, wie man sieht, in eine große Wasserfläche, der linke dagegen in das feste Erdreich eingeschlagen hat. Zu dieser Annahme wird man geführt, wenn man bedenkt, daß es sich bei einem Blitzschlag stets um die Neutralisation der von der Gewitterwolke in der Umgebung der Einschlagstelle hervorgerufenen Influenzelektrizität handelt, so daß, wenn diese Umgebung — wie bei einer großen Wasserfläche — überall eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzt, das Abströmen der Influenzelektrizität nach der Einschlagstelle hin schnell und gleichmäßig erfolgen und daher diese ganze Elektrizität in einem einzigen kurzdauernden Schlage neutralisiert werden wird, während, wenn die Einschlagstelle — wie bei unserem linken Erdblitz — irgendwo auf der festen Erdoberfläche liegt, die Geschwindigkeit jenes Abströmens von der wechselnden Leitfähigkeit des Erdbodens in der Umgebung der Einschlagstelle abhängen wird, und deshalb die Nachentladung eines solchen Blitzes schon aus diesem Grunde die verschiedensten Formen annehmen kann.

Wir kommen somit zu der interessanten Folgerung, daß der Verlauf der Nachentladung in einem Blitzschlag auch von der elektrischen Leitfähigkeit der Umgebung seiner Einschlagstelle abhängen muß, eine Auffassung, die meines Wissens neu ist und daher natürlich weiterer Bestätigung bedarf.

Abgesehen nun von der soeben vorgebrachten Begründung, ist in dieser Hinsicht auch noch darauf hinzuweisen, daß auch die schon mehrfach in meinen Blitzaufnahmen — z. B. in der von mir in dieser Zeitschrift 19, 273, 1918 beschriebenen und auch auf Tafel VIII daselbst abgebildeten Aufnahme — beobachtete Tatsache, daß ein von derselben Stelle der Gewitterwolke ausgehender Blitz sich in zwei starken, in Bruchteilen einer Sekunde aufeinanderfolgenden Teilentladungen nach zwei verschiedenen, weit voneinander entfernten Stellen der Erdoberfläche hin entladen kann, doch wohl nur so zu verstehen ist, daß es sich hier um zwei Influenzladungen größeren Ausmaßes handelt, die durch einen schlecht leitenden Bodenabschnitt voneinander isoliert sind, d. h. mit andern Worten, daß auch in diesem Falle der Verlauf der Nachentladung des Blitzes durch die elektrische Leitfähigkeit des Erdbodens in der Umgebung seiner Einschlagstellen bedingt wurde.

Unter diesen Umständen erscheint es also berechtigt, die Frage aufzuwerfen, ob das Zustandekommen einer Nachentladung bei einem Blitzschlag vielleicht überhaupt nur durch die schlechte Leitfähigkeit in der Umgebung der betreffenden Einschlagstelle bedingt ist, oder ob dabei auch zeitliche Hemmungen und Ungleichmäßigkeiten in den Vorgängen bei der Entstehung der Gewitterelektrizität in der Ursprungswolke des Blitzes eine Rolle spielen.

Eine Klärung dieser Frage erscheint nun nach dem obigen dadurch möglich, daß man möglichst viele Blitze, welche in die offene See einschlagen, mit gedrehter

Kamera aufnimmt; denn, wenn alle Blitze dieser Art — wie der rechte Erdblitz unserer Fig. 1 — nur aus einer einzigen, kurzdauernden Teilentladung bestehen würden, so wäre daraus nach dem obigen zu schließen, daß der oft so verschiedenartige Verlauf in der Nachentladung eines Blitzes, wie er sich ja in vielen bisher gemachten Blitzaufnahmen zeigt, lediglich durch die ungleichmäßige elektrische Leitfähigkeit der einzelnen, die betreffende Einschlagstelle des Blitzes umgebenden Erd- oder Wolkenschichten bedingt wurde, während andererseits, wenn sich auch bei den in die hohe See einschlagenden Blitzen oft eine langsam verlaufende Nachentladung mehr oder minder abwechslungsreicher Art zeigen sollte, dieser Verlauf dann nach obigem einem entsprechenden Verlauf der Vorgänge bei der Entstehung der Gewitterelektrizität zuzuschreiben sein würde.

Für Liebhaberphotographen, die zur See fahren oder die an der Seeküste wohnen, bietet sich daher hier ein dankbares Arbeitsfeld. Dabei ist zur Erzeugung der Drehbewegung der Kamera nicht etwa ein besonderer Mechanismus notwendig, sondern der Photograph kann seinen Apparat einfach zwischen seine beiden Hände nehmen und ihn — mit der Richtung nach der Gewitterwolke hin und gegen den Horizont etwas nach oben geneigt — gegen seinen Körper lehnen, um sich dann ganz langsam um seine eigene Körperachse herumzudrehen. Ist der Apparat dabei aus dem Gesichtskreis des Gewitters herausgekommen, so dreht man sich schnell nach der entgegengesetzten Seite zurück und beginnt dann die langsame Drehung in der alten Richtung aufs neue. Die Drehgeschwindigkeit ist hierbei zweckmäßig so zu wählen, daß eine Viertelumdrehung um jene Achse etwa fünf Sekunden dauert.

Die Aufnahmen können natürlich nur bei ziemlicher Dunkelheit gemacht werden, und man muß sich dann auch hüten, die Kamera nach dem Öffnen des Objektivs auf eine künstliche Lichtquelle (Straßenlaternen oder dergleichen) zu richten, da man sonst bei Bewegung der Kamera in der Aufnahme eigenartig verschlungene Lichtlinien erhält, welche schon öfters fälschlicherweise für Blitzlinien gehalten wurden. Nach dem Eintritt eines wirklichen Blitzes ist natürlich das Objektiv sofort zu schließen und eine neue Platte bzw. Film zu nehmen.

Zusammenfassung: Es wird dargelegt, daß bei der vorliegenden Blitzaufnahme dadurch, daß die Kamera in dem fraglichen Augenblick eine kleine, wahrscheinlich unbeabsichtigte Bewegung gemacht hat, eine weitgehende zeitliche Analyse der verschiedenen, hier in Frage kommenden Blitze möglich wurde. Dabei ergab sich u. a. als ein anscheinend neuer Gesichtspunkt die Auffassung, daß der oft so verschiedenartige Verlauf der Nachentladung in der bereits fertigen Bahnlinie eines Blitzes vielfach von Ungleichmässigkeiten in der elektrischen Leitfähigkeit der Umgebung seiner Einschlagstelle herzurühren scheint.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut, im November 1933.

(Eingegangen 21. Oktober 1933.)

Absolute Messung der Absorption von Elektrolytlösungen in Glyzerin und Glyzerin-Wassergemischen in hochfrequenten elektrischen Feldern.

Von J. Hiegemann.

Kürzlich stellte B. G. Whitmore[1]) unter anderm fest, daß bei der Wellenlänge $\lambda = 0{,}75$ m die Absorption von Elektrolytlösungen (KCl; $Ca_2Fe(CN)_6$) in Glyzerin kleiner ist als die des reinen Glyzerins. Da Whitmores Ergebnisse mit der vorliegenden Arbeit in Zusammenhang zu bringen sind, möchte ich im folgenden kurz über die Ergebnisse der absoluten Messung der Hochfrequenzleitfähigkeit von reinem Glyzerin, Glyzerin-Wassergemischen und darin gelösten Elektrolyten (KCl, $MgSO_4$) berichten.

Absorptionsmessungen an Elektrolytlösungen in Glyzerin wurden bereits von H. Gaertner[2]) ausgeführt und ergaben sehr große Leitfähigkeitszunahmen gegen KCl. Als größte Werte wurden für $MgSO_4$ (0,1 Mol pro Liter) 300 Proz. und für $Ca_2Fe(CN)_6$ (0,05 Mol pro Liter) 500 Proz. Leitfähigkeitszunahme gegen KCl gefunden. Dabei waren dem Glyzerin 4 Proz. Wasser zugesetzt. Die Wellenlänge betrug 15,5 m. Die angegebenen Leitfähigkeitszunahmen sind also relative Werte und auf KCl-Lösungen bezogen, die gegenüber mehrwertigen Salzen nach der Theorie nur kleine Dispersionseffekte zeigen sollen.

Nach Gaertner sind die großen Effekte wahrscheinlich im Sinne der Debye-Falkenhagenschen Theorie zu deuten. Da sie theoretisch jedenfalls nur schwer verständlich sind, wurden auf Anregung von J. Malsch absolute Messungen der Leitfähigkeit bei Hoch- und Niederfrequenz an $MgSO_4$- und KCl-Lösungen über einen größeren Konzentrations- und Frequenzbereich ausgeführt.

Die Messungen erfolgten bei 25° C mit dem Elektrolytthermometer[3]) nach der Methode von

1) B. G. Whitmore, Physik. Zeitschr. **34**, 649, 1933.

2) H. Gaertner, Physik. Zeitschr. **32**, 919, 1931.

3) F. Harms, Ann. d. Phys. (4) **5**, 565, 1901; J. Malsch, Physik. Zeitschr. **33**, 19, 1932; Ann. d. Phys. (5) **12**, 865, 1932; H. Falkenhagen, Elektrolyte, S. 228, Leipzig 1932; A. Deubner, Physik. Zeitschr. **33** 223, 1932.

J. Malsch[1]) bei den Wellenlängen 23 m, 46 m und 92 m. Ein Leitfähigkeitsgefäß wird durch eine angeschmolzene Kapillare als Thermometer ausgebildet und in einem kleinen Thermostaten direkt auf ein Einfadenelektrometer gesetzt. Als Thermometerflüssigkeit dient der Elektrolyt selbst. Die Leitfähigkeit ergibt sich aus der Messung von Stromwärme und Spannung, liefert also absolute Werte. Die Methode ist für Hoch- und Niederfrequenzmessungen gleich gut verwendbar und gestattet als absolute Methode auch die Absorption in KCl-Lösungen direkt zu messen. Es wurde nun so verfahren, daß die Hoch- und Niederfrequenzleitfähigkeit des Lösungsmittels und der Lösung je für sich bestimmt wurden. Der auf die Anwesenheit des Elektrolyten zurückzuführende Leitfähigkeitsanteil konnte dann durch Differenzbildung bestimmt werden.

Es zeigte sich, daß auch für Glyzerin die Beziehung $\varkappa = C \cdot \frac{1}{\lambda^2}$ (λ Wellenlänge), die nach Debyes Theorie zu erwarten ist, mit außerordentlich großer Genauigkeit erfüllt ist, wie aus der folgenden Figur ersichtlich ist (vgl. J. Malsch, l. c. S. 880).

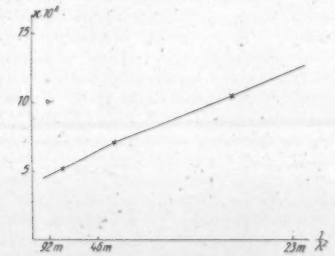

Fig. 1. Die Hochfrequenzleitfähigkeit (Ω^{-1} cm^{-1}) von reinem Glyzerin und Glyzerin-Wassergemischen in Abhängigkeit von $\frac{1}{\lambda^2}$. Der Wassergehalt ist in Gewichtsprozenten angegeben. $t = 25°$ C.

Die genauen Zahlenwerte der Hochfrequenzleitfähigkeiten der Lösungsmittel sind in Tabelle I zusammengestellt. Tabelle I enthält außerdem die Niederfrequenzleitfähigkeiten der Lösungsmittel, die zum Teil mit der Wheatstoneschen Brücke und zum Teil durch Kondensatorentladung gemessen wurden.

Bei diesen Angaben ist berücksichtigt, daß in hochfrequenten Feldern auch das Thermometerglas eine Erwärmung zeigt. An einer eingefüllten, nicht absorbierenden Flüssigkeit (Benzol) wurde die Hochfrequenzleitfähigkeit des Elektrolytthermometers ermittelt und in Fig. 2

1) J. Malsch, l. c.; H. Falkenhagen, l. c.

Tabelle I.

Nieder- und Hochfrequenzleitfähigkeiten von Glyzerin und Glyzerin-Wassergemischen in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ (m). Der Wassergehalt ist in Gewichtsprozenten angegeben. $t = 25°$C.

Wassergehalt in Prozent	$\varkappa_N (\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1})$	$\varkappa_H (\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1})$
0	$1{,}44 \cdot 10^{-8}$	$1508 \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot 10^{-5}$
5	$4{,}25 \cdot 10^{-8}$	$867 \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot 10^{-5}$
10	$7{,}82 \cdot 10^{-8}$	$560 \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot 10^{-5}$
20	$2{,}36 \cdot 10^{-7}$	$278 \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot 10^{-5}$
50	$9{,}47 \cdot 10^{-7}$	$31{,}5 \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot 10^{-5}$

in Abhängigkeit von $\frac{1}{\lambda^2}$ aufgetragen. (Näheres s. bei J. Malsch, l. c. S. 876.)

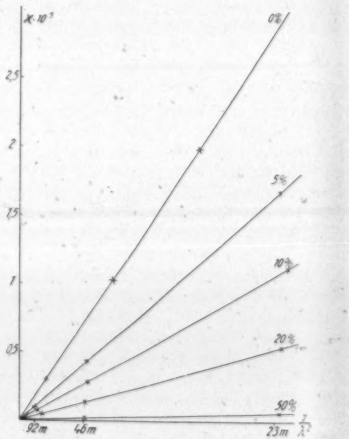

Fig. 2. Die Hochfrequenzleitfähigkeit des Elektrolytthermometers in Abhängigkeit von $\frac{1}{\lambda^2}$. $t = 25°$C.

Nachdem die Effekte des Lösungsmittels und des Gefäßes genau ermittelt waren, wurden die Elektrolytleitfähigkeiten bei Hoch- und Niederfrequenz bestimmt. Aus Tabelle II und III ist die Zunahme der elektrolytischen Leitfähigkeit bei den Wellenlängen 23 m, 46 m und 92 m zu ersehen. Die erste Spalte gibt die Salzkonzentration an in Mol pro Liter. In der zweiten Spalte findet man den Wassergehalt des Lösungsmittels in Gewichtsprozenten. Die dritte Spalte enthält die Niederfrequenzleitfähigkeit des Elektrolyten in Ω^{-1} cm^{-1}. In der vierten Spalte steht

der Leitfähigkeitszuwachs bei einer Wellenlänge von 23 m gegenüber Niederfrequenz in Prozenten, bezogen auf die Niederfrequenzleitfähigkeit; in der fünften und sechsten Spalte findet man die entsprechenden Werte für die Wellenlängen 46 m und 92 m. Die verschieden große Genauigkeit ist hauptsächlich durch das verschieden große Verhältnis von gesamter Hochfrequenzleitfähigkeit zur Niederfrequenzleitfähigkeit des Elektrolyten zu erklären.

Tabelle II.

Die Zunahme der Leitfähigkeit von $MgSO_4$ in Glyzerin und Glyzerin-Wassergemischen bei Hochfrequenz. $t = 25°C$.

Konzentration (Mol · l^{-1})	Wassergehalt (Proz.)	$\varkappa_N$ ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)	$\Delta\varkappa_{23\,m}$ (Proz.)	$\Delta\varkappa_{46\,m}$ (Proz.)	$\Delta\varkappa_{92\,m}$ (Proz.)
0,1	0	2,447 · 10^{-6}	237 ± 8	229 ± 3	185 ± 2
0,01	0	(3,10 ± 0,02) · 10^{-7}	300 ± 100	260 ± 30	163 ± 9
0,001	0	(6,95 ± 0,03) · 10^{-8}	2400 ± 500	600 ± 100	150 ± 30
0,0914	5	7,712 · 10^{-6}	228 ± 3	162 ± 2	110 ± 1,2
0,01	5	(1,447 ± 0,007) · 10^{-6}	163 ± 15	133 ± 5,4	95 ± 3
0,001	5	(3,04 ± 0,02) · 10^{-7}	134 ± 58	57 ± 16	37 ± 5
0,1	10	2,600 · 10^{-5}	129 ± 1,4	77,5 ± 1	38,5 ± 0,7
0,01	10	(4,55 ± 0,02) · 10^{-6}	114 ± 5	73,4 ± 2,3	38,7 ± 1,6
0,001	10	(8,85 ± 0,04) · 10^{-7}	137 ± 15	33 ± 5	19 ± 2
0,1	20	1,328 · 10^{-4}	35,1 ± 0,7	14,6 ± 0,6	6 ± 0,5
0,01	20	2,218 · 10^{-5}	37,6 ± 0,8	19,3 ± 0,6	9,6 ± 0,6
0,001	20	(3,92 ± 0,02) · 10^{-6}	16 ± 3	11 ± 2	9 ± 1,3
0,1	50	1,678 · 10^{-3}	4,4 ± 0,5	1,2 ± 0,5	0,2 ± 0,5
0,01	50	2,669 · 10^{-4}	9,6 ± 0,6	5 ± 0,5	2,8 ± 0,5
0,001	50	2,125 · 10^{-5}	8,9 ± 0,6	4,8 ± 0,6	2,6 ± 0,5

Tabelle III.

Die Zunahme der Leitfähigkeit von KCl in Glyzerin und Glyzerin-Wassergemischen bei Hochfrequenz. $t = 25°C$.

Konzentration (Mol · l^{-1})	Wassergehalt (Proz.)	$\varkappa_N$ ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)	$\Delta\varkappa_{23\,m}$ (Proz.)	$\Delta\varkappa_{46\,m}$ (Proz.)	$\Delta\varkappa_{92\,m}$ (Proz.)
0,1	0	2,856 · 10^{-5}	12 ± 1	8,9 ± 0,7	4,4 ± 0,6
0,01	0	(3,12 ± 0,02) · 10^{-6}	28 ± 11	15 ± 3,5	4,7 ± 1,6
0,001	0	(3,56 ± 0,02) · 10^{-7}	880 ± 90	187 ± 24	38 ± 7
0,1	5	6,691 · 10^{-5}	6,4 ± 0,7	3,1 ± 0,6	1,2 ± 0,5
0,01	5	7,330 · 10^{-6}	8 ± 1	3,4 ± 0,8	2,5 ± 0,6
0,001	5	(8,07 ± 0,04) · 10^{-7}	15 ± 22	9 ± 6	2,7 ± 2,5
0,1	10	1,492 · 10^{-4}	6,1 ± 0,6	2,1 ± 0,5	1,2 ± 0,5
0,01	10	1,658 · 10^{-5}	6,7 ± 0,9	2,2 ± 0,6	1,7 ± 0,5
0,001	10	(1,77 ± 0,02) · 10^{-6}	22 ± 8	1 ± 3	0,2 ± 1,5
0,1	20	4,676 · 10^{-4}	5,6 ± 0,5	2,4 ± 0,5	2,4 ± 0,5
0,01	20	5,094 · 10^{-5}	5,7 ± 0,6	2,5 ± 0,5	1,4 ± 0,5
0,001	20	5,354 · 10^{-6}	1,4 ± 1	0,1 ± 0,7	−0,2 ± 0,6

Die gemessenen Leitfähigkeiten am $MgSO_4$ und KCl übersteigen teilweise sogar bei größeren Wellenlängen die von H. Gaertner bei einer Wellenlänge von 15,5 m gemessenen Werte. Selbst das KCl, das bisher nur als Bezugselektrolyt mit einem zu vernachlässigenden Dispersionseffekt benutzt wurde, zeigt zum Teil so große Effekte, wie sie bis jetzt noch an keinem andern Elektrolyten gemessen wurden. Es ergibt sich also, daß relative Angaben über die Größe der Dispersion nicht unerhebliche Differenzen gegenüber den absoluten Werten aufweisen können. Besonders hervorheben möchte ich noch, daß bei den großen Effekten die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (λ_∞), die ebenfalls genau ermittelt wurde, erheblich überschritten wird. Dies ist von Wichtigkeit, wenn man die Effekte im Sinne der Debye-Falkenhagenschen Theorie deuten will. Jedoch möge vorläufig die Bekanntgabe der Resultate genügen. Über Einzelheiten der Messungen, Diskussion der Ergebnisse und über die theoretischen Zusammenhänge wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

Köln, Institut für theoretische Physik der Universität, den 2. Dezember 1933.

(Eingegangen 8. Dezember 1933.)

BESPRECHUNGEN.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Hrsg. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearb. von R. J. Meyer und Erich Pietsch. System-Nummer 54: Wolfram. Gr.-8°. XXIX und 397 S. Mit 30 Figuren. 8. Auflage. Berlin 1933. Verlag Chemie G. m. b. H. RM 64.—, Subskr. RM 56.—.

Der Teil „Wolfram", für den acht spezielle Mitarbeiter zeichnen, bringt in einer Lieferung die gesamte Technologie, Chemie und Physik dieses Elementes. Entsprechend der verwickelten Chemie des Wolframs, besonders als Bildners einfacher und komplexer Säuren, umfaßt die beschreibende anorganische Chemie der Verbindungen den Hauptteil des Raumes. Der Physiker findet aber dessenungeachtet schöne Zusammenstellungen der technisch so wichtigen physikalischen Tatsachen, wie Elektronenemission, Lichtemission, Leitfähigkeit, wie auch der Darstellung und Festigkeitseigenschaften des Elements und seiner Legierungen (Wolframstähle sind aus systematischen Gründen unter „Eisen" zu suchen). Schwab.

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. (Hrsg. von der Schriftleitung der Naturwissenschaften.) Band 12. Berlin 1933, Verlag J. Springer 306 S. Mit 106 Abb. Geh. RM 24.—. Geb. RM 25.40.

Der neue Band der Ergebnisse vereinigt in der bekannten guten Ausstattung sechs zusammenfassende Berichte, diesmal über durchweg ziemlich spezielle Themen, von denen zwei der Astronomie bzw. Geophysik, die vier übrigen den Grenzgebieten zwischen der Physik und Physikalischen Chemie, bzw. Kristallographie angehören. Kohlschütter berichtet über die Spektroskopische Parallaxenforschung. Von allgemeinerem Interesse dürften das einleitende Kapitel über die Methoden der astronomischen Entfernungsmessung und der Schlußabschnitt sein, in dem die Auswertung der Parallaxenforschung zur Lösung einiger fundamentaler astronomischer Probleme kurz dargestellt ist. Im zweiten Bericht beschäftigt sich Tomaschek mit den Messungen der zeitlichen Änderung der Schwerkraft. Die Theorie der Gezeitenkräfte wird eingehend besprochen, dann werden die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Änderungen der Schwerkraft nach Größe und Richtung erläutert und diskutiert und endlich wird eine kritische Deutung der bisher erzielten Ergebnisse gegeben. Was dabei hinsichtlich der Deformation des Erdkörpers herauskommt, ist für den Physiker nicht so interessant, wie die Kritik der Arbeiten über einen Einfluß der kosmischen Bewegung der Erde, die hinsichtlich der viel diskutierten Lorentzkontraktion des Erdkörpers wie zu erwarten ablehnend ausfällt. Im nächsten Bericht bespricht Freundlich die Orientierung von Molekülen an Grenzflächen, und zwar in der Hauptsache kapillarchemisch eingestellt und beschränkt auf die Grenzflächen wässeriger Lösungen. Guth und Mark geben dann eine erschöpfende Übersicht der Forschungen über die Viskosität von Lösungen, insbesondere von hochmolekularen Stoffen, deren Endziel die Herstellung eines Zusammenhanges zwischen Viskosität und Teilcheneigenschaften ist. Verzichtet wurde auf die Besprechung der experimentellen Methodik und sogleich die Besprechung und Auswertung der Ergebnisse vorgenommen; im Schlußkapitel geben die Verfasser eine erwünschte kurze Übersicht über das z. Z. Erreichte. Von den beiden letzten Berichten behandelt der von Schiebold die Kristallstruktur der Silikate in Fortsetzung des gleichnamigen Berichtes im vorigen Band der Ergebnisse und der von Farkas die Forschungen über den Para- und Orthowasserstoff. Es ist sehr erfreulich, daß die recht umfangreiche und zerstreute Literatur hier nun nach der theoretischen und experimentellen Seite hin zusammenfassend dargestellt ist. R. Seeliger.

Felix Jentzsch, Die allgemeine Zerstreuung des Lichtes. Antrittsvorlesung in Jena. Jena 1933. Verlag Gustav Fischer. RM 1.20.

In dem engen Rahmen einer einzigen Vorlesung kann der Verfasser über ein so umfassendes Gebiet, wie es die Lichtzerstreuung ist, nur einen Überblick von sehr hoher Warte geben, und dies besonders dann, wenn dabei alle Wellenlängenbereiche behandelt werden. Ausgehend von der Vorstellung, daß auch reinste Substanzen als Einbettungen von Atomen und Molekeln in dem leeren Raum „trübe" sind und daher streuen müssen, wird nach Bemerkungen über Reflexion und Brechungen zunächst der Tyndall-Effekt eingehender besprochen. Aus den anschließend behandelten Streuerscheinungen im kurzwelligen Gebiet der Röntgenstrahlen seien die von Laueschen Entdeckungen und Debyes interferometrische Untersuchungen an Einzelmolekeln erwähnt.

Die kurze Abhandlung verzichtet völlig auf mathematische Formulierungen. Auch ohne dies gelingt es dem Verfasser, die Zusammenhänge aufzuzeigen, die zwischen den verschiedenartigen Erscheinungsformen gerade auf diesem Gebiet bestehen.

Ein Literaturnachweis am Ende des Heftes über eingehendere Berichte und die grundlegenden Arbeiten wäre für manchen Leser sicher eine Bereicherung. E. H. L. Meyer.

P. Jordan, Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. Kl.-8°. X und 110 S. Braunschweig 1933. Friedrich Vieweg & Sohn. RM 6.80, geb. RM 8.20.

Das vorliegende Bändchen der „Wissenschaft" begnügt sich nicht mit einer mehr oder weniger pädagogischen Wiedergabe bereits bekannter Tatsachen, sondern verfolgt gleichzeitig ein wissenschaftliches Ziel. Wie der Verfasser im Vorwort bemerkt, besteht dieses Ziel darin, „einen möglichst folgerichtigen und geschlossenen Aufbau der statistischen Theorie zu erreichen, welcher sich durchgehend und von vornherein auf die Quantentheorie stützt".

Während das erste Kapitel an Hand der klassischen Statistik idealer Gase mehr zur Einführung in die Problemstellung der kinetischen Theorie überhaupt dient, liefert erst das zweite die Einführung und Begründung ihrer Grundbegriffe. Sinn und Bedeutung des ergodischen Charakters sowie die einfache Form des Liouvilleschen Satzes als eines Symmetriegesetzes lassen hier die quantentheoretische Sprache als besonders zweckmäßig erscheinen. Den eigentlichen Höhepunkt bringen die §§ 4. 5 und 6, in denen durch die Gibbssche Verschmelzung vieler gleichartiger Teilsysteme zu einem Gesamtsystem das Gesetz ihrer kanonischen Verteilung und die relative Abnahme der Schwankungen um dieselbe mit wachsender Teilsystemzahl gezeigt wird. Auch die Methode der komplexen Integrale von Darwin und Fowler kommt dabei als nützliches Rechnungshilfsmittel zu ihrem Recht. Als Anwendungen dienen die bekannten Probleme der spezifischen Wärme von Gasen und festen Körpern sowie das Planncksche Gesetz der Hohlraumstrahlung. Das dritte und letzte Kapitel bringt schließlich die eigentliche Quantenstatistik in der Diskussion der Gasentartung. Besonderes Gewicht wird hier auf die Feststellung gelegt, daß wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen und des dadurch bedingten Austausches ein ideales Gas nicht ein Gesamtsystem im Gibbsschen Sinne darstellt; indessen lassen sich die klassischen Überlegungen in einer Weise übertragen, daß die Gesetze der Einstein-Bose- sowie der Fermi-Statistik als ihre natürliche Form bei tiefen Temperaturen erscheinen, die eine exakte Begründung des Nernstschen Theorems und Berechnung der chemischen Konstanten gestatten.

Daß bei dem kleinen Umfang auf eine ausführliche Herleitung quantenmechanischer Sätze verzichtet werden mußte, ist selbstverständlich; immerhin wäre ein etwas vollständigerer Hinweis auf die betreffenden Literaturstellen vielleicht manchem Leser erwünscht gewesen. Bloch.

A. Kolmogoroff, Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung. (2. Bd., 3. Heft der „Ergebnisse der Mathematik und ihrer Grenzgebiete", herausgegeben von der Schriftleitung des „Zentralblatt für Mathematik".) VI und 62 S. Berlin 1933. Jul. Springer. Geheftet RM 7.50.

Die erfolgreichen Bemühungen um eine mathematisch befriedigende Begründung der Wahrscheinlichkeitsrechnung sind — mag es auch angesichts des Alters und der praktischen Bedeutung dieser Disziplin überraschend klingen — verhältnismäßig jungen Datums. Eine solche Begründung ist aber schon deshalb unerläßlich, weil nur durch sie einwandfreie Begriffsbildungen gewährleistet und damit Widersprüche (Paradoxa) vermieden werden, was wiederum den Anwendungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung zugute kommt. Die vorliegende Schrift gibt eine derartige (axiomatische) Grundlegung. Auf die hierbei benutzten Axiome oder auf den Unterschied gegenüber anderen Begründungen kann hier natürlich nicht eingegangen werden. Vielmehr muß es genügen, den Aufbau mit einigen Schlagworten anzudeuten. Zunächst wird (Kap. 1) die elementare Wahrscheinlichkeitsrechnung, bei der also nur jeweils endlich viele zufällige Ereignisse in Betracht gezogen werden, auf mengentheoretischer Grundlage eingeführt; hierbei erweist sich der Begriff der „Unabhängigkeit" insofern als zentral, als wesentlich von ihm aus die für die Wahrscheinlichkeitsrechnung kennzeichnenden Fragestellungen ihren Ausgangspunkt nehmen. Sodann wird (2. Kap.) zu unendlichen Wahrscheinlichkeitsfeldern übergegangen (Stetigkeitsaxiom), woran sich zwangsläufig (3. Kap.) anreiht: Die Einführung der Begriffe der „zufälligen Größen" und ihrer Äquivalenz (Gleichheit im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung), der Verteilungsfunktion sowie verschiedener Konvergenzbegriffe für Folgen zufälliger Größen. Das 4. Kapitel ist den mathematischen Erwartungen gewidmet, welche durch abstrakte Lebesguesche Integrale definiert sind. Zum Schlusse werden dann die bedingten Wahrscheinlichkeiten und Erwartungen (Kap. 5) sowie das „Gesetz der großen Zahlen" (Kap. 6) behandelt. Das ebenso klar als übersichtlich geschriebene Büchlein gibt einen sehr guten Einblick in diese Begründung der Wahrscheinlichkeitsrechnung; es enthält viel Neues. In der Natur der Sache liegt es, daß an die mathematische Vorbildung des Lesers einige Anforderungen gestellt werden. Haupt.

Krise und Neuaufbau in den exakten Wissenschaften. Fünf Wiener Vorträge. Kl.-8°. 123 S. Leipzig und Wien 1933. Franz Deuticke. Brosch. RM 3.60 oder S 5.40.

Die mannigfachen Erschütterungen im Aufbau der Physik, Mathematik und Logik haben das Interesse für diese Wissenschaften in weiteste Kreise getragen. Das Bedürfnis aus berufenem Munde und in einer auch dem nicht unmittelbar an der Forschung Beteiligten verständlichen Sprache zu erfahren, wie es zu der oft einzigartigen Problemlage gekommen ist und welche Wege zur Lösung in Angriff genommen worden sind, ist ungewöhnlich stark.

Das bezeugen auch diese vorliegenden Vorträge, die im letzten Studienjahr vor überfülltem Hörsaal an der Wiener Universität gehalten wurden. Sie sind ein Musterbeispiel dafür, wie eine Universität dem Bedürfnis in gelungenster Weise nachzukommen vermag. Die Vorträge von Mark, Thirring, Hahn, Nöbeling, Menger behandeln nacheinander: Die Erschütterung der klassischen Physik durch das Experiment, die Wandlung des Begriffssystems der Physik, die Krise der Anschauung, die vierte Dimension und der krumme Raum, die neue Logik.

Es ist sämtlichen Vortragenden gelungen, gerade auch die paradox anmutenden Fragestellungen und Ergebnisse in einen sinnvollen Zusammenhang einzuordnen und dadurch ihre wesentliche Bedeutung für die Weiterentwicklung der exakten Wissenschaft klar in Erscheinung treten zu lassen. Insgesamt geben die Vorträge an ausgesucht klaren Beispielen einen vorzüglichen Einblick in die Forschung unserer Tage. Bei aller erkennbaren Selbständigkeit und Eigenart sind sie aufeinander abgestimmt und ergänzen sich aufs beste. Ganz besonders gut hat dem Rezensenten der Vortrag von Hans Hahn gefallen.

Der beherrschende Gesamteindruck: Die Krisen in den exakten Wissenschaften haben — wie sonst nirgendwo — zu überaus fruchtbaren Ergebnissen geführt. Wir befinden uns bereits mitten im hoffnungsvollen Neuaufbau. R. Viohl.

L. S. Ornstein, A survey of his work from 1908 to 1933. Dedicated to him by his fellow-workers and pupils. Kl.-8°. IV und 121 S. Utrecht 1933.

Das vorliegende Bändchen stellt in seiner geschmackvollen Ausstattung und den vollkommen dekorativ anmutenden Abbildungen und Textfiguren eine liebenswürdige Gabe seiner Mitarbeiter zu Ornsteins 25jährigem Doktorjubiläum dar. Wer immer als Gast oder Besucher am Physikalischen Institut in Utrecht geweilt hat und den Geist kennt, der unter dem Einfluß von Ornsteins starker Persönlichkeit die Arbeitsräume des Institutes durchweht, wird den Sinn und die Berechtigung dieser dankbaren Widmung vollauf zu würdigen verstehen. Die durchweg anonym gehaltenen Kapitel beleuchten die verschiedenen Seiten seines großen Arbeitsgebietes, indem sie jeweils kurz die Probleme und die wichtigsten, hauptsächlich am Utrechter Institut zutage geförderten Ergebnisse wiedergeben.

Das erste einführende Kapitel schildert in anziehender Weise die Entwicklung und den stets wachsenden Radius von Ornsteins Interessenkreis: Im Zentrum seine Inauguraldissertation als reiner Theoretiker und Schüler von Lorentz über molekulartheoretische Probleme der statistischen Mechanik, dann in Utrecht seine steigende Anteilnahme an experimentierender Tätigkeit auf verschiedensten Gebieten und schließlich sein Bekenntnis zu einer innigen Berührung zwischen der Wissenschaft und den praktischen Lebensaufgaben, das ihn auch Probleme der Technik in Angriff nehmen läßt. Den materiellen Ausdruck findet dieses Wachstum in der 1926 vollendeten Erweiterung des Utrechter Institutes zu seiner heutigen Gestalt.

Das zweite Kapitel gibt eine Übersicht über seine Arbeiten auf dem Gebiet der theoretischen Physik, insbesondere der Molekulartheorie, und seine wichtigen Beiträge zur Theorie der Schwankungserscheinungen. Das dritte bespricht die Methoden zur Intensitätsmessung; bekanntlich hat der systematische Gebrauch des Mikrophotometers am Utrechter Institut diesem einen ersten Rang für alle die Messung von Spektralintensitäten berührenden Fragen verschafft. Den daran anschließenden spektroskopischen Arbeiten über Zeeman-Multipletts, die Anregung von Spektren, Bandenspektren, den elektrischen Bogen, Ramanspektren und optische Isotopeneffekte sind die folgenden Kapitel IV—X gewidmet. Das elfte enthält Untersuchungen über flüssige Kristalle, die Ornstein immer besonders interessierten, das zwölfte speziell technische Arbeiten, während das dreizehnte und letzte Kapitel die in Utrecht schon unter Julius und seither stets rege weiter verfolgte Physik der Sonne behandelt.

Am Ende des Buches findet sich eine eindrucksvolle Liste der 436 Arbeiten, die von Ornstein, seinen Mitarbeitern und Schülern publiziert wurden und die durch übersichtliche, nach ihrer Materie geordnete Zusammenstellung und teilweise Inhaltsangabe das tiefere Eindringen in sein gesamtes Arbeitsgebiet ermöglichen. Bloch.

NACHRICHTEN.

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Dresden Dr.-Ing. Erhard Gruner für anorganische, allgemeine, analytische und Mineralchemie.

Ernannt: Der Oberregierungsrat bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und Privatdozent an der Universität Berlin Dr. Walter Meißner hat am 28. 12. 33 vom Bayrischen Staatsministerium für Unterricht und Kultus einen Ruf zur Übernahme der durch die Entpflichtung des Geheimrats Professor Dr. Knoblauch erledigten ordentlichen Professur für technische Physik an der Technischen Hochschule München erhalten; der Privatdozent an der Technischen Hochschule München Dr. Heinrich Gall zum a. o. Professor für anorganische Chemie ebenda, der Honorarprofessor an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Otto Poppenberg zum ord. Professor für Schieß- und Sprengstoffe, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr.-Ing. Karl Bunte zum ord. Professor für Gastechnik und Brennstoffverwertung ebenda, der Privatdozent an der Universität Jena Dr. Heinrich Siedentopf zum a. o. Professor für Astronomie ebenda, zu ord. Professoren an der Hebräischen Universität in Jerusalem der frühere ord. Professor an der Universität Kiel Dr. Adolf Fränkel für Mathematik, der frühere a. o. Professor an der Universität Freiburg i. Br. Dr. Ernst Alexander für Experimentalphysik.

Ehrung: Der ord. Professor der theoretischen Physik an der Universität Leipzig Dr. Werner Heisenberg hat die Gast-Lecturership an der Universität Cambridge für 1934, zweite Aprilhälfte, erhalten.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Mathematik an der Universität Gießen Dr. Ludwig Schlesinger, der a. o. Professor der Mathematik an der Universität Rostock Dr. Gerhard Thomsen.

Angebote.

Die AEG hat in ihrem Forschungs-Institut fünf Stellen geschaffen, die jüngeren Physikern oder Physiko-Chemikern die Möglichkeit geben sollen, ihre Hochschulausbildung durch einjährige Tätigkeit in der Technik zu ergänzen. Vergütung RM 175.— brutto.

Bewerbungen jüngerer Herren mit abgeschlossener Hochschulausbildung (Dr. oder Dipl.-Ing.) sind unter Angabe von Referenzen oder durch das ausbildende Hochschulinstitut zu richten an:

AEG Forschungs-Institut, Berlin-Reinickendorf-Ost, Holländer Str. 31/34.

Gesuche.

Technischer Physiker
Dr.-Ing.

Hochschulassistent (Wissenschaftliche Arbeiten a. d. Gebiete der Akustik); vorh. 2 Jahre Laboratoriumsingenieur bei elektroakustischem Unternehmen sucht

ausbaufähige Stellung.

Offerten unter **S. H. 48** an den Verlag S. Hirzel in Leipzig C 1.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.